



TESIS - SK142502

**PENGUKURAN KADAR RAKSA DALAM LARUTAN
MENGUNAKAN METODE SPEKTROFOTOMETRI
UV-Vis DAN VOLTAMMETRI**

LISTIYANA CANDRA DEWI
1413 201 018

DOSEN PEMBIMBING
SUPRPTO, Ph.D

PROGRAM MAGISTER
JURUSAN KIMIA
BIDANG KEAHLIAN KIMIA ANALITIK
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015



THESIS - SK142502

**DETERMINATION OF MERCURY IN AQUOEUS
SOLUTION BY UV-Vis SPECTROPHOTOMETRY
AND VOLTAMMETRY METHODS**

LISTIYANA CANDRA DEWI
1412 201 018

SUPERVISOR
SUPRAPTO, Ph.D

MASTER PROGRAM
CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS AND NATURAL SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015

Telah disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Sains (M.Si)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

oleh
Listiyana Candra Dewi
NRP. 1413201018

Tanggal Ujian : 30 Agustus 2015
Periode Wisuda : September 2015

Disetujui Oleh :

1. Suprpto, M.Si., Ph.D.
NIP. 19720919 199802 1 002

(Pembimbing)

2. Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.
NIP. 19691017 199412 1 001

(Penguji)

3. Dr.rer.nat. Fredy Kurniawan, M.Si.
NIP. 19740428 199802 1 001

(Penguji)

4. Prof. Dr. Taslim Ersam M. Si.
NIP. 19520816 197903 1 004

(Penguji)

Direktur Program Pascasarjana,

Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.
NIP. 19600405 19990021 001

PENENTUAN KADAR RAKSA DALAM LARUTAN MENGUNAKAN METODE SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS DAN VOLTAMMETRI

Nama Mahasiswa : Listiyana Candra Dewi
NRP : 1413 201 018
Dosen Pembimbing : Suprpto M.Si, Ph.D

ABSTRAK

Pengukuran larutan raksa klorida dalam berbagai konsentrasi menggunakan metode *Differential Pulse Voltammetry (DPV)*, *Differential Pulse Stripping Voltammetry (DPSV)* dan metode spektrofotometri UV-Vis telah dilakukan. Raksa yang diukur menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dirubah ke dalam bentuk senyawa kompleks dengan Rhodamin B. Ketiga metode divalidasi melalui penentuan nilai LOD, LOQ, sensitivitas, rentang linearitas, nilai rekovery, serta validasi secara statistik menggunakan uji t dan uji F. Nilai sensitivitas dari metode spektrofotometri UV-Vis sebesar $0,252 \text{ L mg}^{-1}\text{cm}^{-1}$, metode DPV sebesar $6,0 \mu\text{A L mg}^{-1}$ dan metode DPSV sebesar $61 \mu\text{A L mg}^{-1}$. Berdasarkan nilai rentang linearitas, metode DPV dapat digunakan untuk mengukur raksa pada konsentrasi 2-100 ppm, metode DPSV dapat digunakan untuk mengukur raksa pada konsentrasi di bawah 5 ppm, dan metode spektrofotometri UV-Vis dapat digunakan untuk mengukur kadar raksa pada konsentrasi di bawah 2 ppm. Berdasarkan nilai rekovery, metode DPSV dan spektrofotometri UV-Vis dapat digunakan untuk mengukur kadar raksa pada konsentrasi di bawah 5 ppm sedangkan pengukuran raksa pada konsentrasi di atas 20 ppm dapat dilakukan dengan metode DPSV dan DPV. Berdasarkan hasil uji t dan uji F, metode DPV dan DPSV memiliki presisi dan akurasi yang sebanding namun berbeda secara signifikan dengan metode spektrofotometri UV-Vis

Kata kunci : raksa, spektrofotometri, DPV, DPSV

DETERMINATION OF MERCURY IN AQUEOUS SOLUTION BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRY AND VOLTAMMETRY METHODS

By : Listiyana Candra Dewi
Student Identity Number : 1413 201 018
Supervisor : Suprpto M.Si, Ph.D

ABSTRACT

Analysis of mercury chloride using Differential Pulse voltammetry (DPV), Differential Pulse Stripping voltammetry (DPSV), and UV-Vis spectrophotometry methods has been done. Mercury chloride measured by UV-Vis spectrophotometry methods in the form of complex compounds with Rhodamine B. These three methods were validated by determining the value of LOD, LOQ, sensitivity, linearity range, value recovery, as well as validation statistically using the t test and F test. The sensitivity of the UV-Vis spectrophotometry method was $0.252 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, DPV method was $6,0 \text{ uA L mg}^{-1}$ and DPSV method was 61 uA L mg^{-1} . Based on the range of linearity, DPV method can be used to measure mercury at concentrations of 2-100 ppm, DPSV method can be used to measure mercury at concentrations below 5 ppm, and the UV-Vis spectrophotometry method can be used to measure levels of mercury at concentrations below 2 ppm. Based on the recovery value, the method spektrofotometri DPSV and UV-Vis can be used to measure levels of mercury at concentrations below 5 ppm, while measuring mercury at concentrations above 20 ppm can be achieved by DPSV and DPV. Based on the results of the t test and F test, DPV and DPSV method have comparable precision and accuracy, but they both are significantly different with UV-Vis spectrophotometry method.

Keywords: mercury, spectrophotometry, DPV, DPSV

KATA PENGANTAR

Puji syukur dipanjatkan kehadirat Allah SWT yang telah memberikan kemudahan sehingga naskah tesis yang berjudul “Pengukuran Kadar Raksa dalam Larutan Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis dan Voltammetri” ini dapat dapat diselesaikan dengan baik.

Penulisan naskah tesis ini dapat selesai berkat bantuan, dukungan dan dorongan dari berbagai pihak, oleh karena itu penulis menyampaikan terima kasih kepada:

1. Bapak Suprpto, M.Si, Ph.D selaku dosen pembimbing tesis dan pembimbing akademik yang telah memberikan waktu, arahan, bimbingan, ilmu, dan motivasi selama proses penulisan proposal ini.
2. Bapak Dr. rer.nat. Fredy Kurniawan, M.Si selaku kepala Laboratorium Instrumentasi dan Sains Analitik atas ilmu, bantuan, dan bimbingan yang telah diberikan.
3. Bapak Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc selaku kepala Laboratorium Energi ITS atas bantuan yang telah diberikan
4. Bapak Prof. Mardi Santoso, Ph.D selaku ketua program studi pascasarjana kimia FMIPA ITS
5. Bapak Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D selaku ketua jurusan kimia FMIPA ITS
6. Seluruh jajaran Bapak/Ibu dosen Jurusan Kimia FMIPA ITS atas segala dedikasinya dan ilmu yang telah diberikan.
7. Rekan-rekan satu tim penelitian atas kebersamaan, dukungan, semangat, kerjasamanya.
8. Teman-teman S1 dan S2 Kimia ITS atas semua dukungan, semangat dan kebersamaannya.
9. Semua pihak yang telah membantu dalam proses penulisan tesis ini.

Semoga semua yang telah memberikan bantuan baik secara langsung maupun tidak senantiasa mendapatkan balasan yang baik dari Allah SWT. Selain

itu, semoga tesis ini dapat bermanfaat bagi semua pihak yang membutuhkan. Penulis mengharap kritik dan saran yang membangun guna tercapainya perbaikan penulisan dan pengembangan penelitian selanjutnya.

Surabaya, Juli 2015

Listiyana Candra Dewi

DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN	i
KATA PENGANTAR.....	ii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR GAMBAR.....	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB 1 PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	4
1.3. Tujuan dan Manfaat Penelitian	4
BAB 2 KAJIAN PUSTAKA	
2.1. Raksa di Alam.....	5
2.2. Analisa Raksa Secara Kuantitatif.....	6
2.3. Spektrofotometri UV-Vis.....	9
2.4. Voltammetri	14
2.5. Metode <i>Differential Pulse Voltammetry</i> (DPV) dan <i>Differential Pulse Stripping Voltammetry</i> (DPSV)	15
2.6. Limit Deteksi (LOD) dan Limit Kuantisasi (LOQ)	17
2.7. Sensitivitas dan Linearitas	19
2.8. Validasi Metode Secara Statistik	20
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	
3.1. Alat dan Bahan.....	23
3.1.1. Alat	23
3.1.2. Bahan.....	23
3.2. Prosedur Kerja	23
3.2.1. Pembuatan Larutan Standar	23
3.2.2. Preparasi Elektroda.....	23

3.2.3. Pengukuran Kadar Raksa Pada Larutan HgCl_2 Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis	24
3.2.4. Pengukuran Kadar Raksa Pada Larutan HgCl_2 Menggunakan Metode Voltammetri (DPV dan DPSV)	24
3.2.5. Validasi Metode Pengukuran.....	25
3.2.5.1. Penentuan Nilai Limit of Detection (LOD) dan Limit of Quantitation (LOQ).....	25
3.2.5.2. Sensitivitas dan Linearitas.....	25
3.2.5.3. Penentuan Nilai Rekoveri	25
3.2.5.4. Validasi Metode Secara Statistik	25

BAB 4 ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

4.1. Pengukuran Kadar Raksa Pada Larutan HgCl_2 Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis	27
4.1.1. Penentuan Nilai LOD dan LOQ	30
4.1.2. Uji Linearitas dan Sensitivitas	32
4.1.3. Penentuan Nilai Rekoveri	34
4.2. Preparasi Elektroda.....	36
4.2.1. Pengukuran Kadar Raksa Pada Larutan HgCl_2 Menggunakan Metode Voltammetri.....	37
4.2.1.1. Penentuan Nilai LOD dan LOQ.....	39
4.2.1.2. Uji Linearitas dan Sensitivitas	42
4.2.1.3. Penentuan Nilai Rekoveri	46
4.3. Studi Komparasi Metode Pengukuran.....	47
4.3.1. Penentuan Nilai LOD dan LOQ	48
4.3.2. Uji Linearitas	49
4.3.3. Penentuan Nilai Rekoveri	50
4.3.4. Validasi Metode Secara Statistik	51
4.3.4.1. Uji F	52
4.3.4.2. Uji t	55

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan.....	59
5.2. Saran	59

DAFTAR PUSTAKA.....	60
LAMPIRAN A	66
LAMPIRAN B.....	70
LAMPIRAN C.....	75

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1. Hasil pengukuran respon blanko menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis.....	31
Tabel 4.2.. Nilai rekovery pengukuran raksa pada konsentrasi 0,5-6 ppm menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis.	35
Tabel 4.3. Hasil pengukuran respon blanko menggunakan metode metode DPV dan DPSV	41
Tabel 4.4. Nilai rekovery pengukuran raksa pada konsentrasi 10-180 ppm menggunakan metode DPV.....	46
Tabel 4.5. Nilai rekovery pengukuran raksa pada konsentrasi 0,5 - 70 ppm menggunakan metode DPSV	47
Tabel 4.6. Nilai LOD dan LOQ pengukuran raksa hasil perhitungan menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis, DPV, dan DPSV ...	48
Tabel 4.7. Perbandingan nilai LOD hasil perhitungan dan hasil pengamatan puncak analit pada spektra dan voltammogram.	49
Tabel 4.8. Nilai rentang linearitas metode spektrofotometri UV-Vis, DPV, dan DPSV.....	50
Tabel 4.9. Nilai rekovery pengukuran raksa menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis, DPV, dan DPSV.....	51
Tabel 4.10. Hasil uji F metode DPV dan DPSV	52
Tabel 4.11. Data hasil pengukuran kadar raksa pada konsentrasi 0,9-100 ppm menggunakan metode DPV dan DPSV.....	53
Tabel 4.12 Data hasil pengukuran kadar raksa pada konsentrasi 0,5-6 ppm menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis	54
Tabel 4.13. Hasil uji F dari metode spektrofotometri UV-Vis, DPV dan DPSV .	54
Tabel 4.14. Hasil uji t metode spektrofotometri UV-Vis, DPV dan DPSV.....	56
Tabel 4.18. Kesimpulan hasil uji F dan uji t metode spektrofotometri UV-Vis, DPV, dan DPSV	57

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Batuan sumber raksa: (a) cinnabar, (b) corderoite dan (c) livingstonite	5
Gambar 2.2. Spektrum elektromagnetik	10
Gambar 2.3. Jenis eksitasi elektron.....	11
Gambar 2.4. Jenis transisi elektron pada senyawa kompleks	12
Gambar 2.5. Grafik hubungan antara absorbansi dan konsentrasi analit.....	13
Gambar 2.6. Voltammogram (a) pulse voltammetry dan (b) cyclic voltammetry	15
Gambar 2.7 Skema tahapan <i>stripping analysis</i>	16
Gambar 2.8. Voltammogram DPSV pada sampel daun apel.	16
Gambar 2.9. Kurva Hasil Pengukuran Larutan Standar (Huber, 2010).....	20
Gambar 4.1. Ion Rhodamin B dalam Air (Hasanin et al., 2010).....	27
Gambar 4.2. Pengaruh konsentrasi PVA terhadap spektrum kompleks [RBH ⁺] ₂ [HgI ₄ ²⁻] dengan konsentrasi raksa sebesar 5 ppm.....	29
Gambar 4.3. Spektrum pengukuran raksa pada konsentrasi 0 - 6 ppm.....	30
Gambar 4.4. Kurva kalibrasi pengukuran larutan HgCl ₂ menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis.....	31
Gambar 4.5. Spektrum pengukuran larutan HgCl ₂ pada konsentrasi 0 - 2 ppm ...	32
Gambar 4.6. Kurva hasil pengukuran larutan HgCl ₂ pada konsentrasi 0-6 ppm menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis.....	33
Gambar 4.7. Rentang linearitas metode spektrofotometri UV-Vis.....	34
Gambar 4.8. Elektroda karbon yang telah dilapisi <i>heat shrink</i>	36
Gambar 4.9. Voltammogram pada proses stabilisasi elektroda	37
Gambar 4.10. Voltammogram hasil pengukuran larutan HgCl ₂ menggunakan metode DPV	38
Gambar 4.11. Voltammogram hasil pengukuran larutan HgCl ₂ menggunakan metode DPSV	38
Gambar 4.12. Voltammogram DPV dan DPSV larutan HgCl ₂ 5 ppm	39
Gambar 4.13. Kurva kalibrasi pengukuran larutan HgCl ₂ menggunakan metode DPV	40

Gambar 4.14. Kurva kalibrasi pengukuran larutan HgCl_2 menggunakan metode DPSV	40
Gambar 4.15. Voltammogram pengukuran kadar raksa pada konsentrasi 0,9-5 ppm menggunakan metode DPV	41
Gambar 4.16. Voltammogram pengukuran kadar raksa pada konsentrasi 0,5-0,9 ppm menggunakan metode DPSV	42
Gambar 4.17. Kurva hasil pengukuran larutan HgCl_2 pada konsentrasi 0-180 ppm menggunakan metode DPV	43
Gambar 4.18. Rentang linearitas metode DPV	44
Gambar 4.19. Kurva hasil pengukuran larutan HgCl_2 pada konsentrasi 0-100 ppm menggunakan metode DPSV	45
Gambar 4.20. Rentang linearitas metode DPSV	45

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A

A. 1. Preparasi Elektroda	67
A. 2. Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Spektrofotometri UV-Vis.....	68
A. 3. Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode DPV	69
A. 4. Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode DPSV	69

Lampiran B

B. 1. Pembuatan Larutan Standar HgCl_2	70
B. 2. Pembuatan Larutan PVA 1%, 3%, dan 5% (w/v)	71
B. 3. Pembuatan Larutan Rhodamin B 5×10^{-4} M	71
B. 4. Pembuatan Larutan KI 0,15 M.....	72
B. 5. Pembuatan Larutan Asam Sulfat 10,8 M.....	72
B. 6. Pembuatan larutan KCl 1M	74

Lampiran C

C. 1. Cara Menentukan Arus Puncak dari Voltammogram	75
C. 2. Data Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis.....	75
C. 3. Data Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode DPV	76
C. 4. Data Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode DPSV	77
C. 5. Perhitungan Nilai LOD dan LOQ Metode Spektrofotometri UV-Vis, DPV, dan DPSV	78
C. 6. Perhitungan Nilai Rekoveri Metode Spektrofotometri UV-Vis, DPV, dan DPSV	79
C. 7. Data Hasil uji F	80
C. 8. Data Hasil Uji t	81

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Unsur dan senyawa logam berat merupakan salah satu kelompok yang jumlah dan peredarannya diawasi dengan ketat. Salah satu logam berat yang peredaran dan penggunaannya diawasi dengan ketat adalah logam raksa dan senyawanya. Logam dan senyawa raksa bersifat toksik. Tingkat bahaya raksa terhadap makhluk hidup bergantung pada bentuk spesi, konsentrasi, serta riwayat paparan. Tidak ada tingkat konsentrasi raksa yang aman bagi manusia (Chen, 2011).

Metode untuk mendeteksi, menguantifikasi, dan menspesiasi raksa telah banyak dikembangkan di berbagai bidang untuk meningkatkan kualitas pengukuran secara analitik. Salah satunya melalui pemilihan instrument pengukuran. Setiap instrumen memiliki sensitivitas dan akurasi yang berbeda-beda dalam mengukur raksa di dalam sampel. Hal ini disebabkan oleh adanya perbedaan respon yang diberikan oleh masing-masing instrumen terhadap raksa di dalam sampel.

Metode untuk penentuan kadar raksa pada umumnya berdasarkan pada pengukuran menggunakan AAS. Jenis AAS yang banyak digunakan adalah *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometer* (CV-AAS) dan *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometer* (HG-AAS). Prinsip kerja kedua jenis AAS ini sedikit berbeda dari AAS pada umumnya. Pada pengukuran raksa menggunakan CV-AAS dan HG-AAS, diperlukan senyawa reduktor untuk mengubah spesi ion raksa menjadi bentuk Hg^0 ataupun senyawa turunannya yang bersifat volatil (Park et al., 2013). Senyawa reduktor yang umum digunakan adalah SnCl_2 . Khusus HG-AAS, senyawa reduktor yang digunakan adalah NaBH_4 karena pada HG-AAS, ion raksa dalam larutan sampel diderivatisasi menjadi senyawa hidrida yang bersifat volatil (McCurdy dan Sibakoti, 2011).

Instrumen yang juga sering digunakan untuk mengukur kadar raksa adalah *Inductively Coupled Plasma* (ICP). Passariello et al., (1996) membandingkan hasil

pengukuran kadar raksa dalam air, tanah, dan cairan tubuh (darah dan urin) menggunakan instrumen ICP-MS. Peneliti lain yang juga menggunakan ICP untuk mengukur kadar raksa adalah Allibone et al. (1999) dan Fong et al. (2007). Allibone menggunakan ICP-MS untuk mengukur kadar raksa di dalam air minum dan Fong menggunakan instrumen yang sama untuk mengukur kadar raksa pada sampel darah dan urin.

Selain ICP dan AAS, metode pengukuran raksa yang juga cukup berkembang adalah metode spektrofotometri UV-Vis dan voltammetri. Pengukuran kadar raksa menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada umumnya membutuhkan senyawa pengompleks tertentu yang dapat membentuk kompleks stabil dengan raksa. Salah satu peneliti yang menggunakan spektrofotometer UV-Vis adalah Ahmed dan Alam (2003) yang mengukur kadar raksa menggunakan senyawa dithizone. Metode ini mampu mendeteksi raksa hingga konsentrasi 20 ng ml^{-1} . Selain menggunakan senyawa dithizone, Córdoba et al. (1984) juga mengukur kadar raksa dengan spektrofotometer UV-Vis menggunakan senyawa Rhodamin B. Metode ini mampu mendeteksi raksa hingga konsentrasi $0,04 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$. Rhodamin B dan dithizone cukup banyak digunakan untuk mengukur raksa di dalam larutan karena raksa membentuk kompleks yang sangat stabil dengan kedua senyawa tersebut.

Berbeda dengan prinsip kerja spektrofotometer, metode voltammetri mengukur respon analit berupa arus saat diberi potensial tertentu. Instrumen yang digunakan berupa potensiostat. Metode ini juga cukup banyak digunakan untuk mengukur kadar raksa dalam berbagai macam sampel. Beberapa peneliti yang menggunakan metode voltammetri untuk mengukur kadar raksa adalah Marcolino-Junior et al. (2007), Anandhakumar et al. (2012) dan Giacomino et al. (2008). Marcolino mengukur raksa dalam air menggunakan metode *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV) dengan elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan. Anandhakumar mengukur kadar raksa di dalam air minum menggunakan metode *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry* (SWASV) dengan elektroda pasta karbon termodifikasi senyawa emas-poli(3,4)-etilendioksitiofen (Au-PEDOT). Giacomino yang juga menggunakan elektroda emas melakukan studi komparasi antara *Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry* (LSASV),

Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPSV), dan SWASV untuk pengukuran raksa pada berbagai macam larutan elektrolit.

Pengukuran raksa menggunakan AAS dan ICP selama ini cukup banyak digunakan karena memiliki nilai limit deteksi yang rendah, relatif sederhana dalam hal pengoperasian, dan memberikan hasil dengan tingkat ketelitian yang tinggi dengan waktu analisis yang singkat. Pada umumnya, konsentrasi raksa yang dapat terdeteksi hingga level ppb. Namun pada penelitian Passariello et al. (1996), penggunaan ICP-MS dapat mendeteksi raksa hingga mencapai level 1 ppt (*part per trillion*). Namun kedua metode ini bersifat destruktif. Adanya proses atomisasi akan mengubah molekul analit di dalam larutan sampel menjadi bentuk atomnya. Jika sampel yang diuji mengandung raksa, maka proses pengukuran berkemungkinan besar untuk melepaskan raksa ke udara dalam bentuk Hg^0 .

Salah satu cara untuk meminimalkan jumlah kontaminan berupa Hg^0 yang dilepaskan ke udara saat pengukuran yaitu menggunakan metode yang bersifat non destruktif seperti metode spektrofotometri UV-Vis dan voltammetri. Dalam proses pengukurannya tidak terdapat tahapan kerusakan matriks. Apabila di dalam larutan sampel mengandung raksa, maka setelah pengukuran raksa tersebut akan tetap berada dalam bentuk larutannya sehingga dapat diolah terlebih dahulu sebelum dilepaskan ke lingkungan. Selain itu, dari segi ketersediaan alat, spektrofotometer UV-Vis tersedia di hampir semua laboratorium kimia dan lebih mudah dioperasikan.

Suatu metode pengukuran dikatakan dapat menggantikan metode pengukuran yang lain jika karakter dari masing-masing metode diketahui. Karakter tersebut diantaranya meliputi nilai limit deteksi, limit kuantisasi, sensitivitas, nilai rentang linearitas, serta nilai rekovery. Jika karakter dari dua metode pengukuran atau lebih tersebut tidak berbeda secara signifikan, maka metode-metode tersebut dapat saling menggantikan satu sama lain.. .

Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan pengukuran raksa menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan metode voltammetri untuk mengetahui apakah kedua metode tersebut memiliki akurasi yang baik dalam mengukur raksa. Data hasil pengukuran kedua metode pengukuran yang diperoleh divalidasi secara statistik. Pengukuran raksa menggunakan spektrofotometer UV-

Vis dilakukan dengan metode pembentukan senyawa kompleks raksa dengan Rhodamin B. Pemilihan rhodamin B sebagai reagen mengingat reagen lain yang digunakan dalam pengukuran relatif lebih tidak berbahaya dibandingkan dengan metode dithizone. Sedangkan metode voltammetri yang digunakan adalah DPV dan DPSV menggunakan elektroda karbon tidak termodifikasi. Kedua metode ini cukup banyak digunakan karena sensitivitasnya yang tinggi sehingga sangat baik jika digunakan untuk menganalisa kandungan logam berat (Marcolino-Junior et al., 2007).

1.2. Perumusan Masalah

Metode pengukuran raksa yang bersifat destruktif seperti AAS dan ICP menghasilkan limbah berupa gas buangan yang mengandung Hg^0 . Salah satu cara untuk meminimalkan jumlah kontaminan berupa Hg^0 tersebut yaitu menggunakan metode yang bersifat non destruktif seperti metode spektrofotometri UV-Vis dan voltammetri. Karena setiap metode pengukuran memiliki sensitivitas dan akurasi yang berbeda-beda, maka kedua metode ini perlu divalidasi untuk mengetahui tingkat ketelitiannya pada pengukuran kadar raksa di dalam larutan. Validasi yang dilakukan meliputi penentuan nilai limit deteksi (LOD), limit kuantifikasi (LOQ), sensitivitas, rentang linearitas, dan persen rekoverti.

1.3. Tujuan dan Manfaat Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan data mengenai nilai LOD, LOQ, sensitivitas, rentang linearitas, dan persen rekoverti pada pengukuran raksa menggunakan metode voltammetry (DPV dan DPSV) dan metode spektrofotometri UV-Vis. Manfaat hasil penelitian ini yaitu dapat memberikan informasi mengenai metode pengukuran raksa menggunakan spektrofotometri UV-Vis dan voltammetri. Informasi tersebut akan berguna bagi para analis yang akan melakukan pengukuran kadar raksa pada suatu sampel di laboratorium yang tidak memiliki instrumen ICP, CV-AAS, dan HG-AAS.

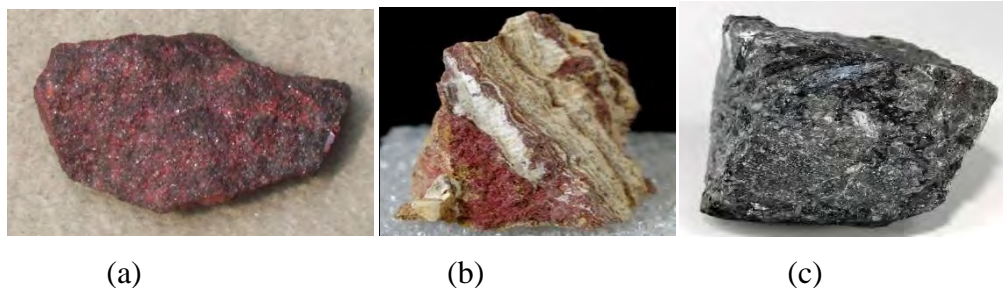
BAB 2

KAJIAN PUSTAKA

2.1. Raksa di Alam

Raksa adalah unsur kimia yang memiliki simbol Hg dengan nomor atom 80 dan merupakan satu-satunya unsur logam yang berwujud cair dalam kondisi ruang. Raksa merupakan logam berat dan sangat beracun. Keberadaannya di alam dapat berasal dari dua sumber utama yaitu raksa alami dan raksa yang berasal dari aktivitas manusia.

Kandungan raksa alami di dalam batuan, sedimen, ataupun tanah pada umumnya berada pada kisaran konsentrasi $0,08 - 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ (Gu et al., 1998). Raksa alami dalam bentuk logamnya sangat jarang ditemui di alam. Biasanya raksa membentuk kompleks sulfida dengan logam lain seperti Zn, Fe, dan logam lainnya di kerak bumi. Di alam, raksa banyak terkandung di dalam jenis batuan cinnabar, corderoite, livingstonite, dan batuan mineral lainnya. Beberapa jenis batuan yang menjadi sumber raksa di alam ditunjukkan oleh Gambar 2.1



Gambar 2.1. Batuan sumber raksa: (a) cinnabar, (b) corderoite dan (c) livingstonite

Raksa yang berasal dari aktivitas manusia dapat dihasilkan dari berbagai sumber. Beberapa sumber raksa diantaranya adalah produk-produk dan peralatan yang mengandung raksa seperti termometer dan baterai, limbah proses industri kimia, aktivitas pertambangan dan pemurnian logam, pembakaran batu bara, dan proses pembakaran sampah dengan incinerator (USGS, 2000). Raksa tersebut dapat tersebar di tanah, perairan dan udara. Diperkirakan, jumlah total raksa yang dilepaskan ke lingkungan sebesar 2000-3000 ton/tahun (WHO, 2000).

2.2. Analisa Raksa Secara Kuantitatif

Penentuan kadar raksa dengan metode konvensional maupun secara instrumentasi telah banyak dilakukan. Kiba et al. (1960) melakukan pengujian kadar raksa total menggunakan metode dithizone berdasarkan prinsip kolorimetri. Metode ini cukup mudah dilakukan namun memiliki kemungkinan yang besar untuk kehilangan raksa pada saat proses pengukuran. Selain itu, metode pengukuran raksa jenis ini hanya dapat digunakan pada sampel dengan kadar raksa sebesar 5-50 µgram.

Metode penentuan kadar raksa secara semi-kuantitatif juga dilakukan dengan menggunakan kertas yang mengandung senyawa CuI (Yallouz et al., 2008). Penentuan kadar raksa dengan metode ini adalah dengan melewatkan uap raksa pada kertas pendeteksi yang mengandung senyawa CuI. Uap raksa tersebut akan bereaksi dengan senyawa CuI membentuk kompleks HgI_4^{2-} yang berwarna merah. Warna merah pada kertas kemudian dibandingkan dengan warna pada larutan standar. Pengukuran raksa dengan metode ini memiliki tingkat ketelitian hingga konsentrasi 100 ng/g.

Seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan, pengukuran kadar raksa saat ini lebih banyak menggunakan metode instrumenasi karena dapat dilakukan dengan cepat dan memberikan hasil pengukuran yang baik. Ahmed dan Alam (2003) melakukan pengukuran kadar raksa menggunakan spektrofotometer UV-Vis berdasarkan prinsip kompleksometri antara Hg dengan senyawa dithizone. Metode ini cukup baik karena tidak banyak faktor yang dapat mengganggu hasil pengukuran. Namun metode ini hanya dapat digunakan pada sampel dengan kadar raksa sebesar 0,1-25 µg/ml.

Selain UV-vis, instrumen yang juga banyak digunakan dalam penentuan kadar raksa adalah *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) dan *Inductively Coupled Plasma* (ICP). AAS untuk pengukuran kadar raksa memerlukan modifikasi khusus untuk mengatasi sifat logam raksa yang mudah menguap dan kemungkinan adanya beberapa spesi raksa di dalam sampel secara bersamaan. Salah satu jenis AAS yang telah dimodifikasi untuk pengujian raksa adalah *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry* (CV-AAS). Prinsip kerja dari instrumen ini adalah mereduksi raksa yang telah berada dalam bentuk ion Hg^{2+} menjadi

bentuk Hg^0 . Spesi Hg^0 kemudian dibawa oleh aliran gas inert menuju ruang absorpsi untuk dikuantifikasi (Park et al., 2013).

Penelitian mengenai pengukuran kadar raksa menggunakan CV-AAS telah dilakukan sejak 40 tahun yang lalu. Pada tahun 1972, Aston dan Riley telah mengukur kadar raksa pada batuan silica dan sedimen menggunakan CV-AAS. Penggunaan CV-AAS pada penelitian tersebut dapat meneliti kandungan raksa pada rentang konsentrasi 1 ppb sampai 1 ppm. Iskandar et al. (1972) juga melakukan pengukuran kadar raksa pada sedimen dan tanah di danau dan sungai menggunakan AAS tanpa nyala. Raksa di dalam sampel dibuat dalam bentuk Hg^{2+} dengan proses digesti asam kemudian saat pengukuran, raksa tersebut direduksi oleh senyawa SnCl_2 hingga menjadi bentuk Hg^0 . Metode pengukuran yang dilakukan oleh Iskandar et al. (1972) tersebut mampu mendeteksi raksa hingga konsentrasi 1,61 ppm. Nilai rekovery yang diperoleh juga cukup tinggi yaitu sekitar 98-105%.

Penelitian terbaru tentang pengukuran kadar raksa menggunakan CV-AAS salah satunya dilakukan oleh Bansal et al. (2014). Mereka mengukur kadar raksa di dalam bauksit dan residu bauksit dari daerah pertambangan. Penelitian Bansal et al. (2014) tersebut memberikan hasil bahwa dengan metode pengukuran yang digunakan dapat mendeteksi raksa dalam bauksit hingga konsentrasi 23 ng/kg dan 17 ng/kg pada residu bauksit. Nilai rekovery yang diperoleh juga relatif tinggi yaitu sekitar 95-111%.

Pengembangan dari metode CV-AAS dalam pengukuran kadar raksa adalah Hydride Generation-AAS (HG-AAS). Prinsip kerja AAS jenis ini pada dasarnya sama dengan CV-AAS. Perbedaannya terletak pada jenis reduktor dan metode yang digunakan. HG-AAS menekankan pada metode derivatisasi ion logam menjadi bentuk senyawa hidridanya. Salah satu peneliti yang menggunakan HG-AAS dalam mengukur kadar raksa adalah Andoni et al. (2005) yang membahas tentang pengaruh matriks larutan dalam analisis raksa. Penelitian tersebut dilakukan dengan cara mengamati adanya pengaruh jenis asam dan garam, dalam sampel terhadap hasil pengukuran raksa. Jenis asam yang digunakan adalah HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , dan H_3PO_4 sedangkan jenis garam yang digunakan adalah NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 , dan KI . Hasil penelitian Andoni et

al. (2005) tersebut menunjukkan bahwa pengukuran raksa di dalam larutan hanya dipengaruhi oleh HCl. Jenis asam yang lain dan keberadaan garam dilaporkan tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap hasil pengukuran raksa.

Selain menggunakan CV-AAS dan HG-AAS, instrumen lain yang digunakan untuk mengukur kadar raksa adalah *Inductively Coupled Plasma* (ICP). Limit deteksi instrumen ini pada pengukuran raksa sangat kecil yaitu kurang dari 10ng/L sehingga sangat baik digunakan untuk menguji sampel dengan kadar raksa yang sangat rendah. Jenis ICP yang sering digunakan untuk pengukuran kadar raksa adalah ICP-MS, ICP-OES, dan ICP-AES.

Penelitian mengenai pengukuran kadar raksa menggunakan ICP telah banyak dilakukan pada jenis sampel yang berbeda-beda. Allibone et al. (1999) menggunakan ICP-MS untuk mengukur kadar raksa di dalam air minum. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa kadar merkuri dalam air minum yang diuji sebesar 1,0 µg/L. Metode pengukuran raksa menggunakan ICP-MS yang dilakukan oleh Allibone et al.(1999) memiliki nilai LOD sebesar 0,032 µg/L dan hasil pengukuran yang dilakukan memiliki nilai recovery sebesar 99%.

Fong et al., (2007) juga mengukur kadar raksa menggunakan instrumen ICP-MS pada sampel darah dan urin. Diperoleh hasil bahwa metode pengukuran raksa menggunakan ICP-MS pada penelitian tersebut memiliki nilai LOD sebesar 0,17 µg/L untuk sampel darah dan 0,26 µg/L untuk sampel urin. Hasil pengukuran raksa pada sampel darah memiliki nilai rekoverti pada kisaran 96,3-107,4% sedangkan nilai rekoverti pada sampel urin berada pada kisaran 95.6 – 105%.

Beberapa peneliti membandingkan hasil pengukuran raksa menggunakan ICP dan AAS. Lech (2014) melaporkan penggunaan ICP-OES dan CV-AAS untuk mengukur kadar raksa dalam darah dan jaringan tubuh. Diperoleh hasil bahwa metode pengukuran menggunakan CV-AAS lebih sensitif dari ICP-OES. Hal tersebut ditunjukkan dari nilai LOQ bahwa pada sampel darah, nilai LOQ pengukuran menggunakan CV-AAS sebesar 87 ng/g sedangkan ICP-OES tidak dapat mendeteksi kandungan raksa di dalamnya. Nilai LOQ pengukuran menggunakan CV-AAS pada sampel jaringan tubuh sebesar 0,63 ng/g dimana untuk pengukuran menggunakan ICP-OES sebesar 70 ng/g. Kesimpulan serupa juga diperoleh dari penelitian Jarzynska dan Falandysz (2011) menggunakan ICP-

AES dan CV-AAS untuk mengukur kandungan raksa di dalam berbagai jenis jamur. Metode pengukuran menggunakan CV-AAS memberikan hasil pengukuran yang lebih akurat dibandingkan dengan ICP-AES. Hal tersebut ditunjukkan dari hasil pengukuran yang dibandingkan dengan Certified Reference Materials (CRM).

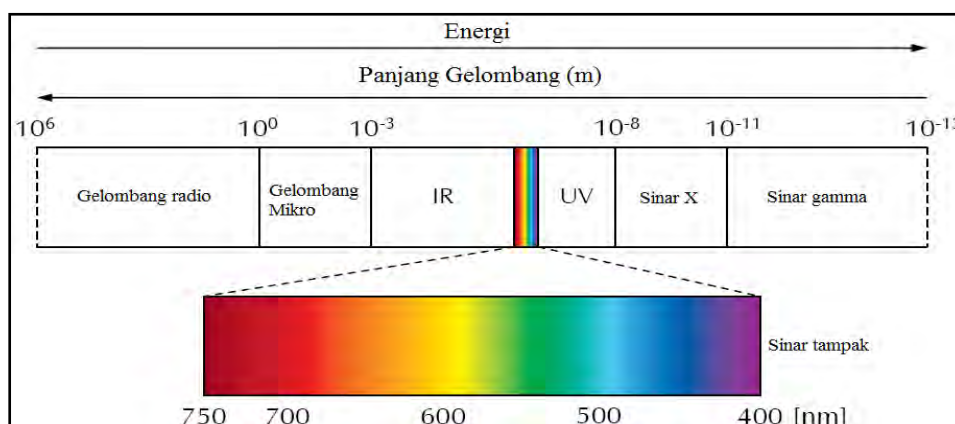
Metode pengukuran kadar raksa lain yang cukup mudah penggunaannya, cepat, serta memiliki sensitivitas dan tingkat ketelitian yang tinggi adalah metode elektrokimia. Berbagai penelitian mengenai pengujian kadar raksa menggunakan metode elektrokimia telah banyak dikembangkan saat ini. Pada umumnya para peneliti melakukan modifikasi elektroda kerja yang digunakan. Marcolino-Junior et al. (2007) melakukan pengukuran kadar raksa di dalam air menggunakan metode elektrokimia *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV) dengan elektroda pasta karbon yang termodifikasi dengan kitosan. Dari penelitian tersebut, diperoleh hasil bahwa pengukuran kadar raksa menggunakan metode ASV dengan elektroda pasta karbon termodifikasi kitosan memiliki rentang linearitas pada konsentrasi 9.99×10^{-7} - 3.85×10^{-5} mol /l dengan nilai limit deteksi sebesar 6.28×10^{-7} mol /l. Khustenko et al. (2004) juga melaporkan penggunaan metode *Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry* (LSASV) dengan elektroda karbon berlapis emas untuk pengukuran kadar raksa di dalam air dan tanah. Diperoleh hasil bahwa metode tersebut memiliki nilai limit deteksi sebesar 0,02 µg/L .

Berdasarkan hasil kajian pustaka mengenai berbagai macam metode pengukuran kadar raksa, tampak bahwa masing-masing metode pengukuran memiliki karakter yang berbeda-beda. Salah satunya adalah nilai limit deteksi. Masing-masing metode pengukuran raksa memiliki nilai limit deteksi yang berbeda satu sama lain. Bahkan penelitian menggunakan instrument yang sama namun jenis sampel yang digunakan berbeda juga akan mempengaruhi nilai limit deteksi yang diperoleh. Hal tersebut juga akan berlaku terhadap nilai yang lain seperti nilai LOQ, sensitivitas, rentang linearitan, dan rekoverti.

2.3. Spektrofotometri UV-Vis

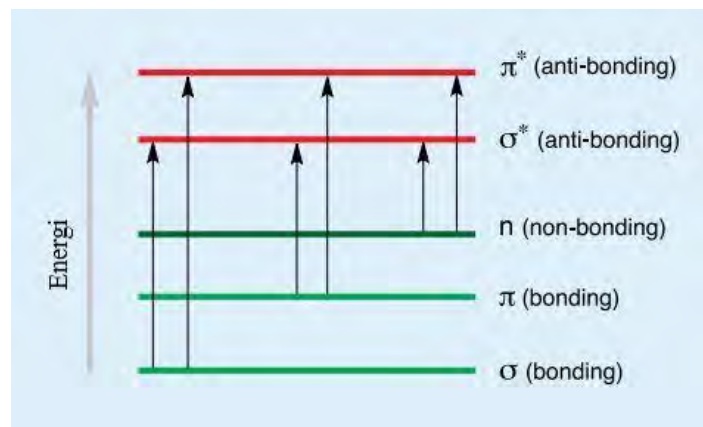
Spektrofotometri UV-Vis merupakan salah satu metode pengukuran dalam analisis kimia yang digunakan untuk menentukan komposisi suatu sampel baik secara kuantitatif dan kualitatif yang didasarkan pada interaksi antara materi

dengan cahaya. Prinsip kerja pada metode ini yaitu pengukuran intensitas serapan sinar oleh suatu spesi kimia tertentu di daerah ultra lembayung (ultraviolet) dan sinar tampak (visible). Dalam spektrum elektromagnetik, daerah tersebut berada pada kisaran panjang gelombang 10-750 nm. Daerah ultra lembayung berada pada panjang gelombang 10-400 nm sedangkan daerah sinar tampak berada pada panjang gelombang 400-750 nm. Namun untuk penggunaan secara analitik, pengukuran pada daerah ultra lembayung umumnya dilakukan pada panjang gelombang 200 - 400 nm yang disebut dengan daerah sinar UV dekat. Hal ini disebabkan karena pada daerah sinar UV jauh (10-200 nm) tingkat energinya sangat tinggi sehingga dalam beberapa kasus akan menyebabkan timbulnya reaksi fitokimia yang tidak diinginkan pada saat pengukuran (Owen, 1996) . Gambar spektrum elektromagnetik ditunjukkan oleh Gambar 2.2



Gambar 2.2. Spektrum elektromagnetik (Hill, 2009)

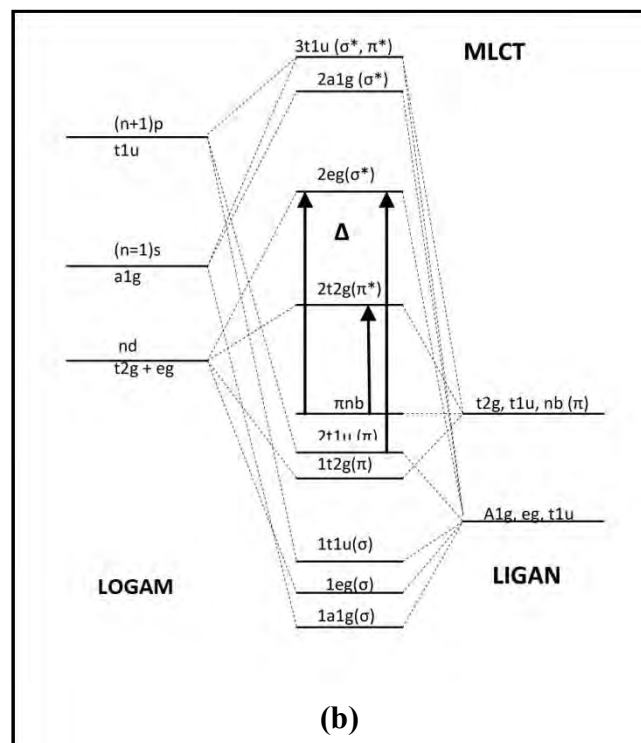
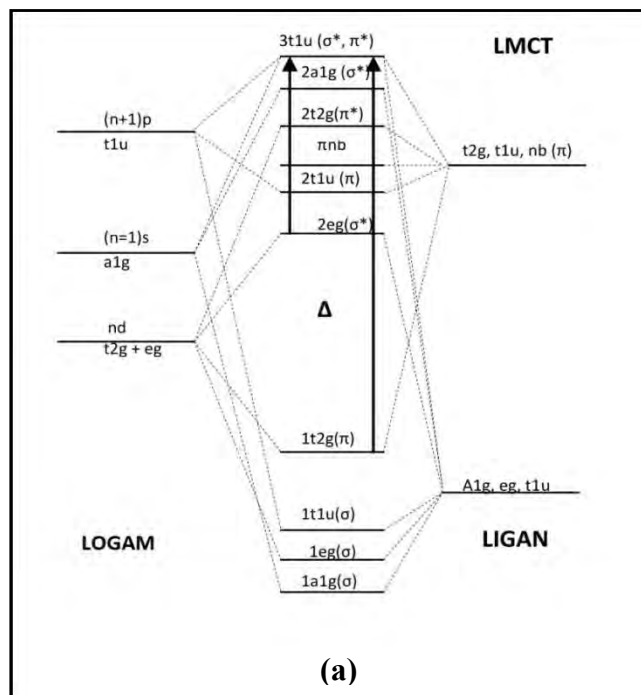
Penyerapan sinar tampak dan ultra lembayung oleh suatu molekul dapat menyebabkan eksitasi elektron dalam orbital molekul tersebut dari tingkat energi dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Terdapat empat macam jenis eksitasi elektron yang dapat terjadi. Jenis eksitasi elektron tersebut adalah eksitasi dari ikatan σ ke σ^* , dari elektron tak berikatan (n) ke σ^* , dari n ke π^* , dan dari ikatan π ke π^* . Jenis eksitasi elektron ditunjukkan oleh Gambar 2.3.



Gambar 2.3. Jenis eksitasi elektron (RSC, 2009)

Penyerapan sinar tampak dan ultra lembayung pada senyawa kompleks juga menyebabkan terjadinya transisi elektron dari tingkat energi dasar ke tingkat energi yang lebih tinggi. Transisi pada senyawa kompleks pada umumnya melibatkan orbital-orbital molekul yang karakter utamanya adalah karakter orbital d dari logam atau ion logam yang menjadi pusat dari suatu kompleks. Pada suatu senyawa kompleks, jenis transisi yang terjadi melibatkan perpindahan elektron dari suatu orbital molekul yang karakter ligannya lebih dominan ke orbital molekul yang karakter logamnya lebih dominan dan sebaliknya (Effendy, 2010). Transisi ini disebut dengan fenomena transfer muatan.

Terdapat dua jenis transfer muatan yang dapat berlangsung di dalam senyawa kompleks. Yang pertama adalah transfer muatan dari ligan ke logam (LMCT). Pada transfer muatan jenis ini terjadi transisi elektron dari orbital molekul yang karakter ligannya lebih dominan ke orbital molekul yang karakter logamnya lebih dominan. Transfer muatan jenis kedua adalah transfer muatan dari logam ke ligan (MLCT). Pada transfer muatan jenis ini terjadi transisi elektron dari orbital molekul yang karakter logamnya lebih dominan ke orbital molekul yang karakter ligannya lebih dominan. Jenis transisi elektron pada senyawa kompleks ditunjukkan pada Gambar 2.4



Gambar 2.4. Jenis transisi elektron pada senyawa kompleks; (a) LMCT, (b) MLCT (Effendy, 2010)

Seperti metode spektrofotometri lainnya, spektrofotometri UV Vis juga mengikuti hukum Lambert-Beer yang menyatakan bahwa jumlah radiasi cahaya

tampak (ultraviolet, inframerah dan sebagainya) yang diserap atau ditransmisikan oleh suatu larutan merupakan suatu fungsi eksponen dari konsentrasi zat dan tebal larutan. Cahaya yang diserap diukur sebagai absorbansi (A) sedangkan cahaya yang diteruskan diukur sebagai transmitansi (T). Hukum tersebut dinyatakan dalam persamaan 2.1

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \dots\dots\dots (2.1)$$

dengan

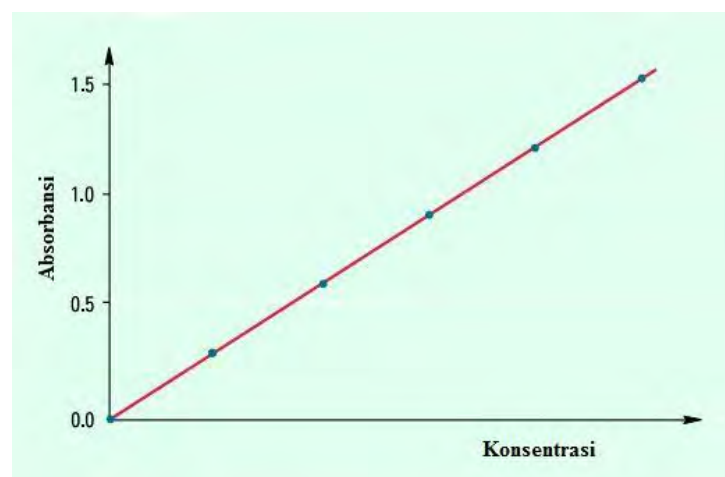
I = Intensitas cahaya yang diteruskan

I₀ = Intensitas cahaya yang diberikan

ε = tetapan absorptivitas molar

c = konsentrasi larutan

Berdasarkan hasil perhitungan dari pengukuran menggunakan Hukum Lambert-Beer, data yang diperoleh kemudian dibuat grafik antara absorbansi vs konsentrasi. Dari grafik tersebut diperoleh hubungan bahwa nilai konsentrasi suatu analit di dalam larutan sampel akan sebanding dengan nilai absorbansi dari larutan tersebut. Bentuk grafik hubungan antara absorbansi dan konsentrasi analit ditunjukkan pada Gambar 2.5.



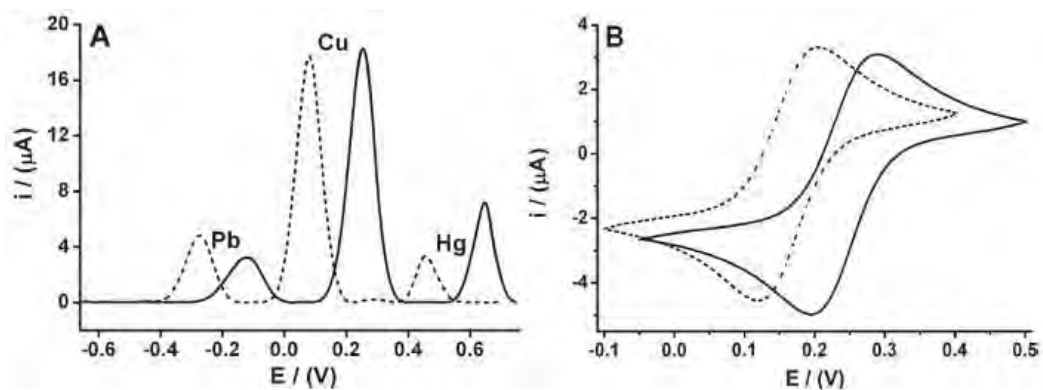
Gambar 2.5. Grafik hubungan antara absorbansi dan konsentrasi analit (Huber, 2010)

2.4. Voltammetri

Voltammetri merupakan teknik pengukuran secara elektrokimia yang mengukur arus sebagai fungsi potensial. Voltammetry merupakan salah satu metode analisis yang memiliki presisi, akurasi, dan sensitivitas yang tinggi. Selain itu, metode ini juga memiliki rentang linearitas yang cukup luas. Terdapat beberapa jenis metode voltammetry yang sering digunakan di antaranya adalah *cyclic voltammetry*, *linear sweep voltammetry*, *pulse voltammetry*, dan *stripping voltammetry*. Di antara jenis metode voltammetri, metode *cyclic voltammetry* jarang digunakan untuk menganalisa sampel karena sensitivitas yang rendah jika dibandingkan dengan metode yang lain. Metode tersebut biasanya digunakan untuk mempelajari kinetika reaksi dari suatu senyawa (Guitton et al., 2007).

Pada metode voltammetri, komponen penting yang diperlukan yaitu elektroda dan potensiostat. Terdapat tiga jenis elektroda yang diperlukan yaitu elektroda kerja (WE), elektroda pembanding (RE), dan elektroda bantu (CE). Ketiga jenis elektroda ini diperlukan karena pada sistem voltammetri, besarnya arus dan potensial yang terdapat di dalam sirkuit diukur dan nilai keduanya divariasi. Arus yang diukur merupakan arus yang terjadi antara elektroda kerja dan elektroda bantu sedangkan potensial yang diukur adalah potensial dari elektroda kerja dan elektroda pembanding. Hal ini bertujuan untuk mencegah adanya pengaruh perubahan arus yang terjadi terhadap besaran potensial karena jika hanya menggunakan dua elektroda saja (WE dan RE) maka potensial pada elektroda akan cenderung tidak konstan saat elektroda dikenai arus dalam jumlah besar (Bard dan Faulkner, 2001). Elektroda bantu yang biasa digunakan adalah kawat platina sedangkan elektroda pembanding yang digunakan pada umumnya adalah *Standard Calomel Electrode* (SCE) dan elektroda Ag/AgCl.

Data pengukuran menggunakan metode voltammetri yang dihasilkan berupa kurva hubungan antara potensial dan arus dimana besarnya potensial yang dikenakan pada elektroda divariasi. Kurva tersebut disebut voltammogram. Bentuk dari voltammogram berbeda-beda tergantung jenis dari metode voltammetri yang digunakan. Contoh voltamogram dari metode *cyclic voltammetry* dan *pulse voltammetry* ditunjukkan pada Gambar 2.6

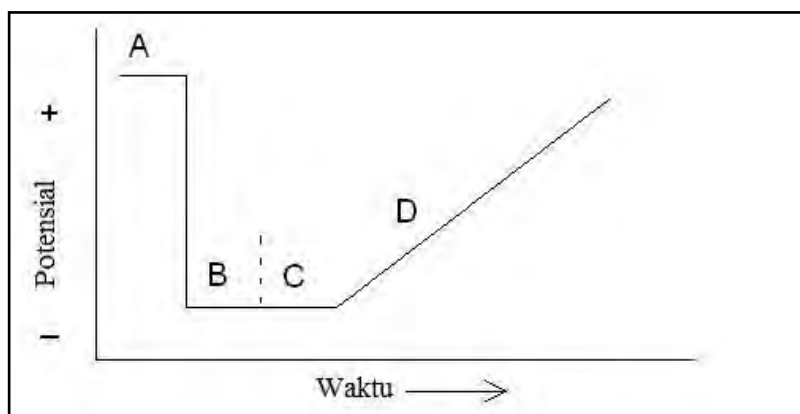


Gambar 2.6. Voltammogram (a) pulse voltammetry dan (b) cyclic voltammetry (Ferreira et al., 2008)

2.5. Metode *Differential Pulse Voltammetry* (DPV) dan *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV)

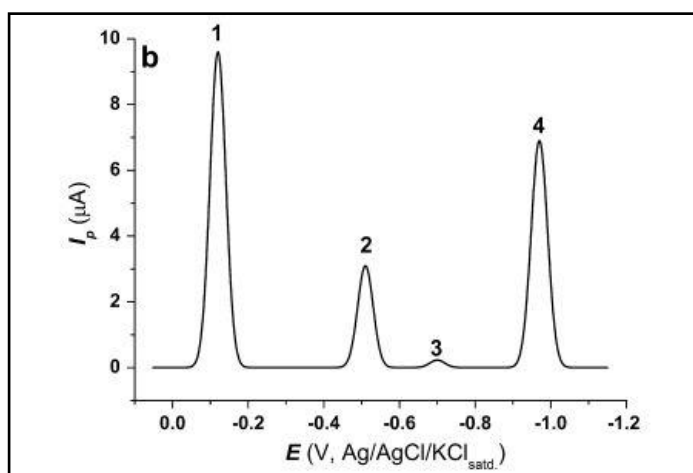
Metode DPV dan DPSV merupakan bagian dari jenis metode *pulse voltammetry*. Metode ini merupakan bentuk pengembangan dari metode polarografi dimana teknik yang digunakan yaitu dengan memberikan potensial pada elektroda secara bertahap dan perlahan per satuan waktu. Pada umumnya potensial yang diberikan pada elektroda kerja dilakukan per 50 milidetik. Teknik inilah yang disebut dengan pemberian pulse. Pengukuran arus dilakukan pada setiap titik sebelum pemberian pulse dan sesudah pemberian pulse (Wang, 2001).

Pada dasarnya, metode DPSV merupakan gabungan dari metode DPV dan teknik *stripping analysis*. Jika pengukuran logam menggunakan metode DPV hanya dilakukan dengan memberikan pulse dan mengukur arus yang timbul, maka pengukuran menggunakan metode DPSV harus didahului dengan tahapan teknik *stripping analysis* kemudian dilanjutkan dengan tahapan pengukuran menggunakan metode DPV. Teknik *stripping analysis* meliputi empat tahapan yaitu pencucian elektroda, pre-konsentrasi analit, kesetimbangan, dan terakhir adalah tahapan stripping atau pengukuran. Empat tahapan pengukuran tersebut ditunjukkan oleh Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Skema tahapan *stripping analysis*. A: tahap pencucian elektroda, B: tahap pre-konsentrasi, C: tahap kesetimbangan, dan D: tahap stripping. (Riyanto, 2013)

Pada proses pengukuran menggunakan metode DPV maupun DPSV, akan diperoleh data berupa voltammogram yang akan memberikan informasi berupa puncak-puncak anodik analit yang dianalisis. Bentuk voltammogram dari metode DPV dan DPSV sangatlah identik. Contoh voltammogram DPSV ditunjukkan oleh Gambar 2.8.



Gambar 2.8. Voltammogram DPSV pada sampel daun apel. (Melucci et al., 2013)

Seperti halnya metode polarografi, metode DPV dan DPSV juga mengikuti aturan persamaan Ilkovic. Persamaan ini menunjukkan hubungan antara arus difusi dengan konsentrasi analit sebagaimana ditunjukkan pada persamaan 2.2.

$$i_d = k n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \dots\dots\dots(2.2)$$

Dimana: k = konstanta (708 untuk pengukuran arus maksimum, 607 untuk pengukuran arus rata-rata).

n = jumlah elektron yang ditransfer

D = koefisien difusi (cm²/ s)

m = kecepatan aliran raksa (mg/s)

t = waktu (detik)

C = konsentrasi (mol/cm³)

Berdasarkan persamaan Ilkovic tersebut, tampak bahwa nilai arus berbanding lurus dengan konsentrasi. Hal tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi analit, maka arus yang dihasilkan juga akan semakin besar. Begitu pula sebaliknya, jika semakin rendah konsentrasi analit dalam sampel, maka arus yang dihasilkan juga akan semakin kecil.

2.6. Limit Deteksi (LOD) dan Limit Kuantisasi (LOQ)

Salah satu tahapan yang selalu dilakukan pada validasi metode analisis kimia adalah penentuan nilai limit deteksi atau LOD dan limit kuantisasi atau LOQ. Menurut International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1976), LOD adalah nilai yang menunjukkan unit atau jumlah dari konsentrasi yang menggambarkan tingkat konsentrasi terendah dari suatu unsur dimana analisis dapat menentukannya serta secara statistik nilainya berbeda dari nilai blanko. Secara sederhana, definisi LOD adalah kuantitas terkecil analit di dalam sampel yang dapat dideteksi oleh instrument sedangkan LOQ adalah konsentrasi terendah dari analit yang dapat ditentukan secara kuantitatif dengan presisi dan akurasi yang dapat diterima (Vial dan Jardy, 1999).

Penentuan nilai LOD dapat dilakukan dengan tiga pendekatan yaitu melalui pengamatan secara visual, berdasarkan nilai simpangan baku hasil pengukuran blanko, serta melalui perhitungan yang mengacu pada data kurva kalibrasi. Berbeda dengan LOD, nilai LOQ hanya dapat ditentukan melalui perhitungan yang mengacu pada data kurva kalibrasi (NATA, 2013)

. Mengacu pada metode yang ditetapkan IUPAC pada tahun 1976, nilai LOD dan LOQ dapat ditentukan melalui perhitungan. Limit deteksi digambarkan sebagai hubungan antara konsentrasi (C_L) dan sinyal (X_L) yang dihasilkan dari pengukuran C_L . Nilai X_L berkaitan dengan nilai rata-rata sinyal yang dihasilkan oleh blanko (X_b) dan nilai standard deviasi (S_b) hasil pengukuran blanko. Hubungan antara ketiga variable tersebut digambarkan sebagaimana persamaan 2.3

$$X_L = X_b + k \cdot S_b \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

Nilai k merupakan faktor pengali yang dipilih berdasarkan nilai tingkat kepercayaan yang diinginkan. Pada penentuan LOD, nilai k yang umumnya dipakai adalah 2 atau 3. Jika nilai k yang digunakan adalah 2 maka tingkat kepercayaannya adalah 92,1 %. Jika nilai k yang digunakan adalah 3 maka tingkat kepercayaannya sebesar 99,8 % (Corley, 2003)

Jika hubungan antara X_L dan C_L memenuhi persamaan garis lurus $y = mx + b$, dengan X_L sebagai y dan C_L sebagai x, dan m menunjukkan nilai slope maka nilai C_L dapat diketahui dari persamaan 2.4. Sebagai faktor koreksi, nilai X_L yang sebenarnya diperoleh dari selisih antara sinyal hasil pengukuran dan sinyal rata-rata hasil pengukuran blanko ($X_L - X_b$)

$$m = \frac{X_L}{C_L} \leftrightarrow C_L = \frac{X_L}{m} \quad \dots\dots\dots (2.4)$$

$$C_L = \frac{(X_L - X_b)}{m} \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

Jika persamaan 2.3 dimasukkan ke dalam persamaan 2.5 maka persamaannya adalah:

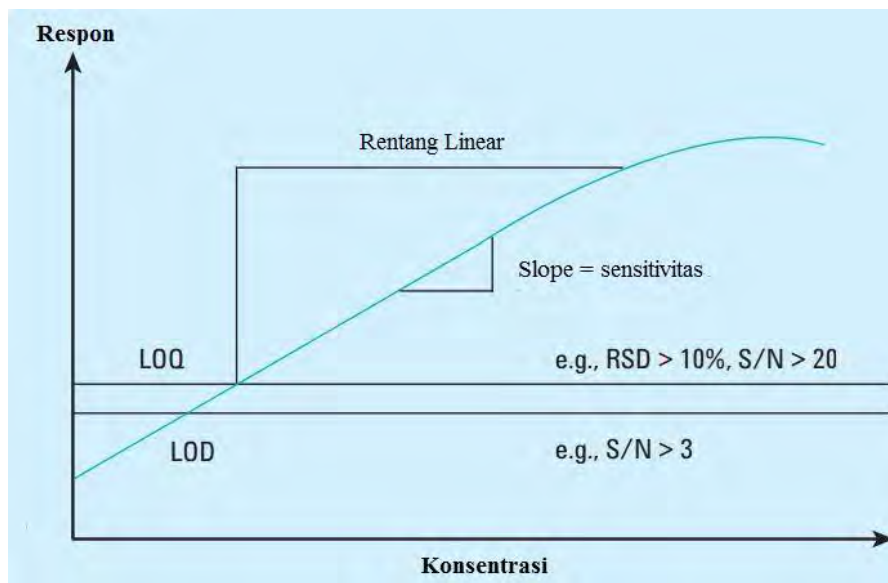
$$\begin{aligned} C_L &= \frac{(X_L - X_b)}{m} \\ &= \frac{(X_b + k \cdot S_b) - X_b}{m} \\ &= \frac{k \cdot S_b}{m} \quad \dots\dots\dots (2.6) \end{aligned}$$

Berdasarkan definisi, LOQ digambarkan sebagai nilai yang memiliki tingkat akurasi dan presisi yang lebih tinggi dari LOD. Nilai LOQ mungkin setara atau lebih tinggi dari nilai LOD namun tidak bisa lebih rendah dari LOD. Nilai LOD pada umumnya memiliki tingkat penyimpangan dan ketidakakuratan yang tinggi. Namun jika nilai penyimpangan dan ketidakakuratan hasil pengukuran LOD masih dapat diterima (tergantung pada tujuan pengukuran), maka nilai LOQ sama dengan nilai LOD (Armbruster dan Pry, 2008). Akan tetapi pada umumnya nilai LOQ lebih tinggi dari nilai LOD. Nilai LOQ sebanding dengan 10 kali nilai standard deviasi blanko sehingga persamaan 2.6 dapat digunakan untuk menghitung LOQ dengan nilai k sama dengan 10.

2.7. Sensitivitas dan Linearitas

Uji linearitas dan sensitivitas diperlukan untuk mengetahui tingkat keakuratan hasil pengukuran. Rentang linearitas adalah pernyataan batas terendah dan tertinggi hasil pengukuran dengan kecermatan, keseksamaan, dan linearitas yang dapat diterima sedangkan sensitivitas adalah perbandingan antara respon instrument terhadap perubahan variabel masukan yang diukur (Sulistiadji dan Pitoyo, 2009).

Penentuan rentang linearitas dan sensitivitas dilakukan dengan mengukur analit pada rentang konsentrasi rendah ke tinggi sehingga diperoleh grafik seperti pada Gambar 2.9. Nilai sensitivitas ditunjukkan oleh nilai slope pada grafik hasil pengukuran yang diperoleh.



Gambar 2.9. Kurva Hasil Pengukuran Larutan Standar (Huber, 2010)

2.8. Validasi Metode Secara Statistik

Uji T dan uji F merupakan uji signifikansi yang diperlukan untuk mengetahui adanya perbedaan yang signifikan atau tidak dalam membandingkan dua metode pengukuran. Uji t membandingkan nilai rata-rata hasil pengukuran secara berulang yang dilakukan oleh dua metode. Nilai rata-rata dari dua metode tersebut menunjukkan tingkat akurasi, sehingga hasil dari uji t akan menunjukkan adanya perbedaan tingkat akurasi dari kedua metode tersebut atau tidak. Hipotesis nol dari uji t yaitu tidak ada perbedaan yang signifikan antara nilai rata-rata dari kedua metode tersebut. Jika nilai t hitung lebih besar dari nilai t tabel maka hipotesis nol dapat ditolak yang berarti terdapat perbedaan hasil pengukuran yang signifikan antara dua metode (Miller dan Miller, 2005). Nilai t hitung bernilai mutlak. Nilai t hitung didapat dari Persamaan 2.7:

$$|t \text{ hitung}| = \frac{x_1 - x_2}{sp \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \dots \dots \dots (2.7)$$

x_1 = Nilai rata-rata hasil pengukuran menggunakan metode 1

x_2 = Nilai rata-rata hasil pengukuran menggunakan metode 2

sp = standar deviasi gabungan

n_1 = jumlah pengulangan pengukuran menggunakan metode 1

n_2 = jumlah pengulangan pengukuran menggunakan metode 2

Uji F digunakan untuk membandingkan antara dua standar deviasi, yang berarti membandingkan tingkat presisi antara dua metode. Hipotesis nol dari uji ini adalah bahwa tidak ada perbedaan yang signifikan antara dua standar deviasi. (Miller dan Miller, 2005). Hipotesis nol ditolak jika nilai F hitung lebih besar dari nilai F tabel yang berarti bahwa terdapat perbedaan tingkat presisi yang signifikan antara dua metode. Nilai F hitung didapat dari persamaan 2.8:

$$F \text{ hitung} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \dots \dots \dots (2.8)$$

S_1 = standar deviasi data hasil pengukuran menggunakan metode 1

S_2 = standar deviasi data hasil pengukuran menggunakan metode 2

Penggunaan persamaan ini harus memperhatikan ketentuan bahwa nilai S_1 dan S_2 ditempatkan sedemikian rupa sehingga nilai F selalu ≥ 1 . Uji ini mengasumsikan bahwa populasi sampel memiliki distribusi normal.

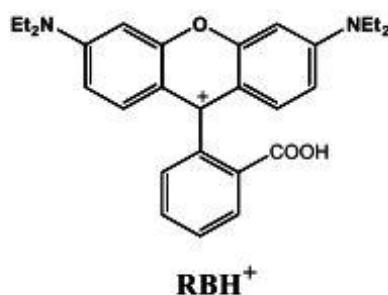
“halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 4

ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN

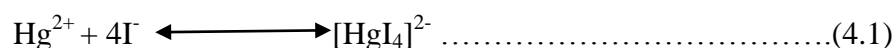
4.1. Pengukuran Kadar Raksa Pada Larutan HgCl₂ Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis

Pengukuran kadar raksa pada larutan HgCl₂ menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis berdasarkan pada prinsip pembentukan senyawa [Rhodamin B⁺]₂[HgI₄²⁻] dalam suasana asam. Sebelum berasosiasi dengan Rhodamin B, raksa harus berada dalam bentuk anionnya karena ion Rhodamin B dalam air memiliki muatan positif (ion RBH⁺) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Ion Rhodamin B dalam Air (Hasanin et al., 2010)

Pembentukan anion raksa dilakukan dengan cara mereaksikan senyawa HgCl₂ dengan larutan KI sehingga terbentuk senyawa [HgI₄]²⁻. Penambahan KI harus dilakukan secara berlebih (Ramakrishna et al., 1976). Reaksi pembentukan senyawa [HgI₄]²⁻ sebagaimana ditunjukkan pada persamaan 4.1



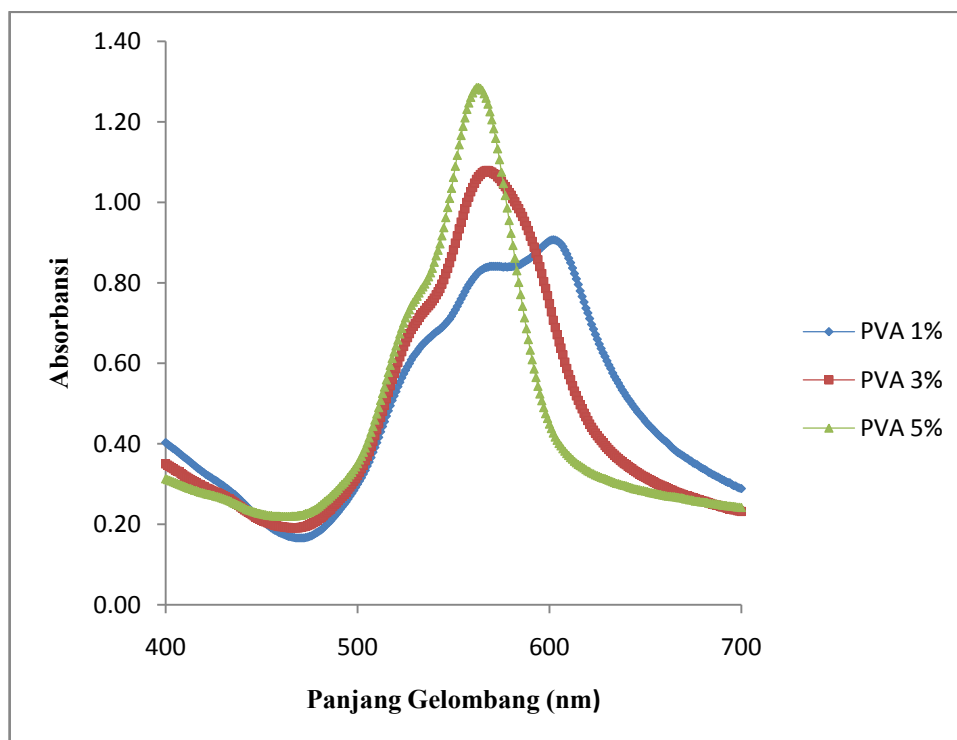
Sebelum penambahan senyawa KI, 1 mL H₂SO₄ 10,8 M ditambahkan ke dalam larutan HgCl₂. Penambahan asam sulfat tersebut bertujuan untuk memberikan kondisi asam pada larutan hingga pH berada pada nilai di bawah 4. Hal ini penting pada tahap pembentukan kompleks karena ion RBH⁺ hanya dapat

terbentuk di dalam larutan pada pH antara 1-3 (Gołkowska dan Pszonicki, 1973) Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa larutan sampel memiliki pH 1.

Setelah penambahan asam sulfat, 1 mL KI 0,15 M ditambahkan ke dalam larutan sampel dan dikocok selama 1 menit. Kemudian larutan ditambah dengan 1 mL Rhodamin B 5×10^{-4} M. Karena volume total dari larutan sampel sebesar 25 mL, maka konsentrasi rhodamine B yang terdapat di dalam sampel sebesar 2×10^{-5} M. Pemilihan konsentrasi Rhodamin B yang digunakan berdasarkan pada hasil penelitian Gao, (2000) yang menyatakan bahwa pembentukan senyawa $[\text{RBH}^+]_2[\text{HgI}_4^{2-}]$ akan mulai optimum saat digunakan larutan Rhodamin B pada konsentrasi 2×10^{-5} M. Reaksi antara $[\text{HgI}_4]^{2-}$ dan Rhodamin B membentuk senyawa $[\text{RBH}^+]_2[\text{HgI}_4^{2-}]$ sebagaimana ditunjukkan pada persamaan 4.2



Setelah penambahan Rhodamin B, larutan sampel kemudian ditambahkan dengan 5 mL PVA 1% (w/v). Penambahan larutan PVA tersebut bertujuan untuk menstabilkan larutan senyawa $\text{RBH}_2[\text{HgI}_4]$. Tanpa penambahan PVA, warna pada larutan sampel akan cepat berubah dan memudar sehingga akan mempengaruhi hasil pengukuran (Córdoba et al., 1984). Pemilihan konsentrasi PVA sebesar 1 % (w/v) didasarkan pada hasil percobaan di laboratorium yang menunjukkan bahwa semakin pekat konsentrasi PVA, absorbansi puncak $\text{RBH}_2[\text{HgI}_4]$ semakin menurun. Pengaruh konsentrasi PVA terhadap spektrum senyawa $\text{RBH}_2[\text{HgI}_4]$ ditunjukkan pada Gambar 4.2. Puncak senyawa $\text{RBH}_2[\text{HgI}_4]$ pada konsentrasi raksa sebesar 5 ppm muncul pada panjang gelombang 602 nm. Nilai panjang gelombang tersebut cukup mendekati hasil percobaan Loo et al. (2012) dan Córdoba et al.(1984). Loo menyatakan bahwa puncak senyawa $\text{RBH}_2[\text{HgI}_4]$ muncul pada panjang gelombang 590 nm sedangkan Córdoba menyatakan bahwa puncak senyawa yang terbentuk antara anion senyawa kompleks raksa dan kation rhodamin B muncul pada panjang gelombang 610 nm.

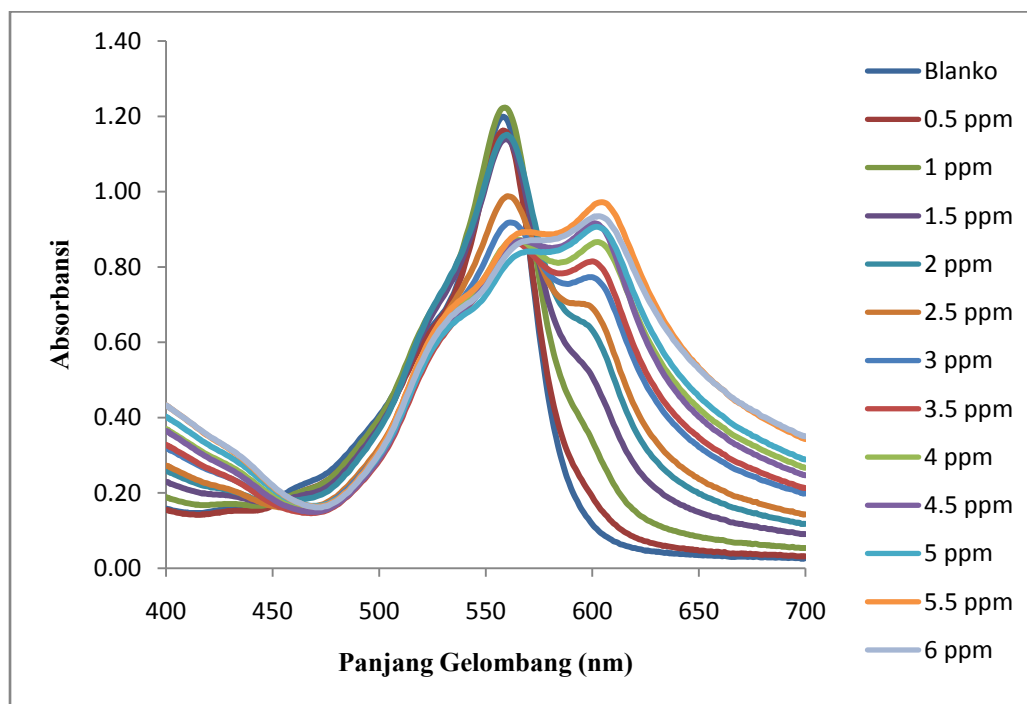


Gambar 4.2. Pengaruh konsentrasi PVA terhadap spektrum kompleks $[\text{RBH}^+]_2[\text{HgI}_4]^{2-}$ dengan konsentrasi raksa sebesar 5 ppm

Pada penelitian ini, pengukuran kadar raksa dilakukan pada rentang konsentrasi 0 – 6 ppm. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan teknik *scanning* pada λ 400-700 nm dengan blanko aquademin. Larutan Rhodamin B memberikan puncak pada panjang gelombang 560 nm. Keberadaan raksa di dalam larutan menimbulkan munculnya puncak baru pada kisaran panjang gelombang 597-604 nm. Hal tersebut menunjukkan bahwa di dalam larutan terbentuk senyawa baru berupa senyawa $[\text{RBH}^+]_2[\text{HgI}_4]^{2-}$. Spektrum pengukuran raksa pada konsentrasi 0 - 6 ppm ditunjukkan oleh Gambar 4.3.

Berdasarkan pada Gambar 4.3, tampak bahwa absorbansi puncak pada panjang gelombang 592-606 nm meningkat seiring dengan bertambahnya kadar raksa dalam larutan. Hal sebaliknya terjadi pada puncak Rhodamin B. Semakin tinggi kadar raksa dalam larutan, puncak Rhodamin B pada panjang gelombang 560 nm semakin menurun. Hal tersebut mengindikasikan bahwa jumlah kation Rhodamin B bebas semakin menurun karena sebagian telah berasosiasi dengan anion $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Pada konsentrasi raksa 6 ppm, absorbansi senyawa

$[\text{RBH}^+]_2[\text{HgI}_4^{2-}]$ menurun. Hal tersebut disebabkan oleh adanya gangguan dari fluoresensi (Loo et al., 2012).



Gambar 4.3. Spektrum pengukuran raksa pada konsentrasi 0 - 6 ppm

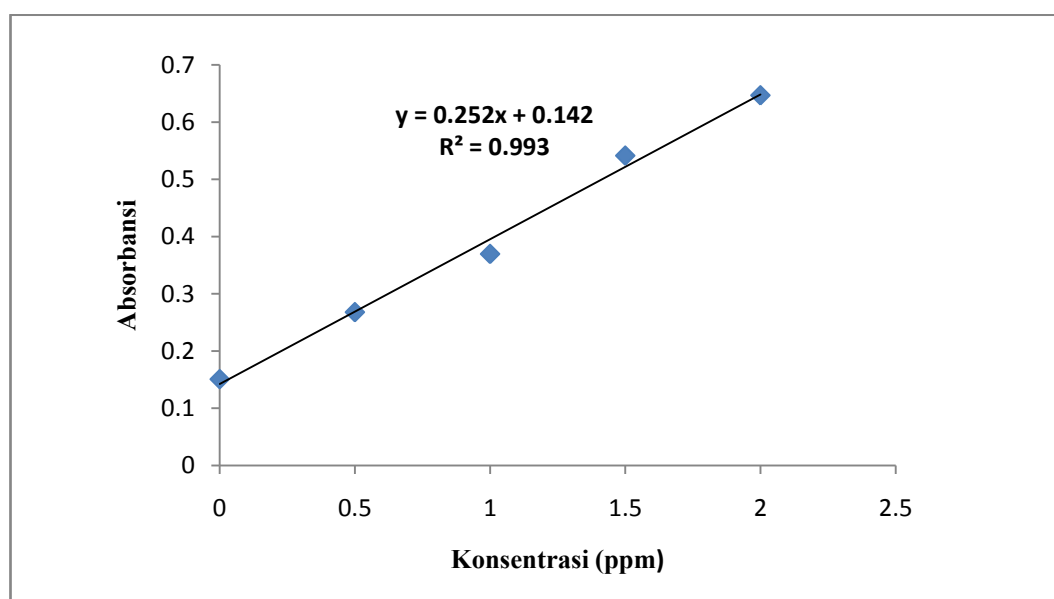
4.1.1. Penentuan Nilai LOD dan LOQ

Penentuan nilai LOD pada penelitian ini dilakukan melalui dua pendekatan yaitu melalui hasil pengamatan keberadaan puncak analit pada spektra dan melalui perhitungan. Sedangkan penentuan nilai LOQ hanya dilakukan melalui perhitungan. Penentuan nilai LOD dan LOQ melalui perhitungan dilakukan dengan menggunakan Persamaan 3.1. Nilai slope diperoleh dari kurva kalibrasi sedangkan nilai simpangan baku diperoleh dari hasil pengukuran respon blanko sebanyak tiga kali pada panjang gelombang 597 nm. Data hasil pengukuran respon blanko ditunjukkan pada Tabel 4.1

Diperoleh nilai simpangan baku sebesar 0,012. Kurva kalibrasi pengukuran senyawa HgCl_2 menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis ditunjukkan pada Gambar 4.4. Dari kurva kalibrasi tersebut diperoleh nilai slope sebesar 0,252.

Tabel 4.1. Hasil pengukuran respon blanko menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis

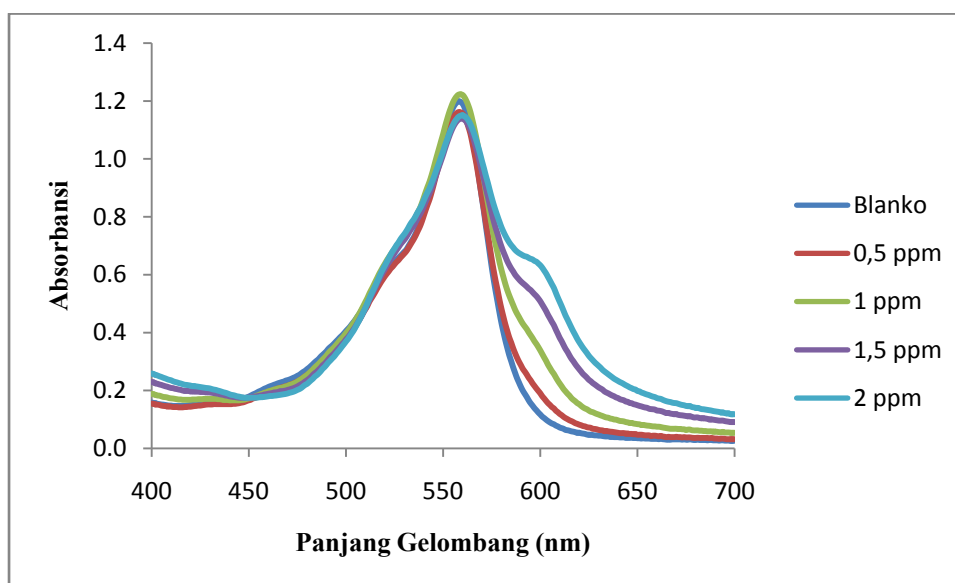
Pengukuran			Rata-rata	Simpangan Baku
1	2	3		
0.139	0.151	0.163	0.151	0.012



Gambar 4.4. Kurva kalibrasi pengukuran larutan HgCl_2 menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis

Berdasarkan hasil perhitungan dengan cara yang ditunjukkan pada Lampiran C. 5, metode pengukuran kadar raksa menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis berdasarkan pada konsep pembentukan kompleks $[\text{RBH}^+]_2[\text{HgI}_4^{2-}]$ memiliki LOD sebesar 0,143 ppm dan LOQ sebesar 0,476 ppm. Hasil penentuan nilai LOD berdasarkan pengamatan puncak analit pada spectra cukup berbeda dengan hasil perhitungan. Berdasarkan hasil pengamatan puncak analit, nilai LOD metode spektrofotometri UV-Vis kurang lebih sebesar 0,5 ppm. Nilai LOD tersebut cukup mendekati nilai LOD hasil penelitian Loo et al. (2012) yang juga berdasarkan pada hasil pengamatan puncak analit pada spektra. Loo et al. (2012) memperoleh nilai LOD sebesar 0,4 ppm

Penentuan nilai limit deteksi berdasarkan pada hasil pengamatan puncak analit ditunjukkan oleh Gambar 4.5. Pada pengukuran larutan HgCl_2 0,5 ppm, absorbansi puncak kompleks yang terbentuk relatif rendah sehingga hampir seperti tidak terdapat puncak baru yang terbentuk pada spektrum. Selain itu, bentuk spektrum hasil pengukuran raksa 0,5 ppm juga sangat menyerupai bentuk spektrum dari larutan blanko. Hal tersebut menunjukkan bahwa respon yang diberikan oleh instrumen terhadap analit pada konsentrasi 0,5 ppm sangat rendah..



Gambar 4.5. Spektrum pengukuran larutan HgCl_2 pada konsentrasi 0 - 2 ppm

4.1.2. Uji Linearitas dan Sensitivitas

Uji linearitas diperlukan untuk mengetahui batas rentang linear hasil pengukuran. Semakin besar rentang linearitas suatu kurva kalibrasi, semakin baik metode pengukuran yang digunakan karena dapat mengukur suatu analit pada rentang konsentrasi yang besar pula. Untuk mengetahui rentang linearitas kurva kalibrasi suatu metode, pengukuran analit harus dilakukan dari konsentrasi rendah ke tinggi hingga hasil pengukuran memberikan nilai hampir konstan. Penentuan rentang linearitas ditentukan dari area pada kurva kalibrasi yang memiliki nilai slope tertinggi karena nilai slope berkaitan dengan sensitivitas metode saat pengukuran suatu analit. Semakin tinggi nilai slope, semakin sensitif metode tersebut, semakin baik hasil pengukuran yang diperoleh.

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Alat dan Bahan

3.1.1. Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi pengaduk magnetik, gelas kimia, pipet tetes, pipet volume, pipet ukur, labu takar, spatula, kaca arloji, propipet, mikropipet, kuvet kuarsa, kertas gosok *waterproof abrasive* 1000, dan elektroda karbon. Instrumen untuk pengukuran yang digunakan adalah spektrofotometer UV-Vis merek Genesys 10s dan potensiostat eDAQ yang dilengkapi dengan perangkat lunak Echem.

3.1.2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain aquademin, HgCl_2 99,5% p.a (Merck), HCl 37% p.a (J.T. Baker), Bahan-bahan yang digunakan adalah KCl 99,5% p.a (Merck), H_2SO_4 98% p.a (J.T. Baker), KI 99,5% p.a (Merck), PVA, dan Rhodamin B.

3.2. Prosedur Kerja

3.2.1. Pembuatan Larutan Standar

Larutan induk raksa 1000 ppm (mg/L) dibuat dari hasil pelarutan 1353 mg HgCl_2 p.a menggunakan aquademin 100 mL. Larutan kemudian diaduk sampai homogen. Setelah homogen, larutan dimasukkan ke dalam labu takar 1000 mL kemudian ditambahkan aquademin hingga mencapai tanda batas. Larutan induk tersebut kemudian diencerkan sesuai dengan konsentrasi larutan standar yang akan dibuat.

3.2.2. Preparasi Elektroda

Elektroda yang digunakan adalah elektroda karbon. Elektroda tersebut perlu dibersihkan terlebih dahulu menggunakan gelombang ultrasonik dalam larutan etanol 70% selama 30 menit. Permukaan elektroda kemudian dilapisi dengan *heat shrink* menggunakan *heat gun* kecuali di bagian ujungnya. Hal ini

bertujuan untuk mengontrol luas permukaan elektroda yang tercelup ke dalam larutan sampel saat analisis. Sebelum digunakan, permukaan di bagian ujung elektroda dihaluskan terlebih dahulu dengan kertas gosok *waterproof abrasive* 1000.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Kadar raksa telah diukur menggunakan tiga metode yaitu metode spektrofotometri UV-Vis, *Differential Pulse Voltammetry* (DPV), dan *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV). Metode spektrofotometri UV-Vis memberikan hasil pengukuran yang baik pada pengukuran konsentrasi raksa di bawah 2 ppm dengan nilai sensitivitas sebesar $0,252 \text{ L mg}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Metode DPV memberikan hasil pengukuran yang baik pada pengukuran konsentrasi raksa di atas 20 ppm dengan sensitivitas sebesar $6,0 \mu\text{A L mg}^{-1}$ dan metode DPSV memberikan hasil pengukuran yang baik pada konsentrasi raksa antara 0,6 - 5 ppm dengan sensitivitas sebesar $61 \mu\text{A L mg}^{-1}$. Secara statistik, metode DPV dan DPSV memiliki presisi dan akurasi yang sebanding namun berbeda secara signifikan dengan metode spektrofotometri UV-Vis. Hal tersebut disebabkan oleh perbedaan karakter sampel yang diukur dan perbedaan respon antara Hg^{2+} terhadap gelombang elektromagnetik berupa cahaya dengan Hg^{2+} terhadap energi listrik.

5.2. Saran

Perlu dilakukan uji interferensi logam lain untuk mengetahui selektivitas dari metode spektrofotometri UV-Vis, DPV, dan DPSV terhadap raksa. Ketiga metode ini juga perlu dikembangkan sehingga dapat meningkatkan nilai sensitivitas dan LOD hingga level ppb. Pengembangan metode dapat dilakukan dengan penggunaan reagen pengompleks selain Rhodamin B maupun melalui modifikasi elektroda karbon dengan modifikan yang mudah didapat dan harga terjangkau namun mampu meningkatkan sensitivitas dari elektroda tersebut. Selain itu, metode pengukuran juga dapat dikembangkan untuk mendeteksi raksa pada spesi yang berbeda.

“halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Ahmed M. J. dan Alam M. S. (2003), "A Rapid Spectrophotometric Method for the Determination of Mercury in Environmental, Biological, Soil and Plant Samples Using Diphenylthiocarbazone", *Journal of Spectroscopy*. Vol.17, No.1, hal 45–52.
- Allibone J., Fatemian E. dan Walker P. J. (1999), "Determination of Mercury in Potable Water by ICP-MS Using Gold as a Stabilising Agent", *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Vol.14, No.2, hal 235–239.
- Anandhakumar S., Mathiyarasu J. dan Phani K. L. N. (2012), "Anodic Stripping Voltammetric Detection of Mercury(II) Using Au-PEDOT Modified Carbon Paste Electrode", *Analytical Methods*, Vol. 4, No.8, hal 2486–2489.
- Andoni M., Lovi A., Negrea P., Lupa L. dan Bădescu A. (2005), "Influence of the Solution's Matrix in Mercury Analysis through HG-AAS", *Chemical Bulletin*, Vol. 50, No.64, hal. 1–2.
- AOAC (2002), *Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals*, AOAC, Maryland.
- Armbruster D. dan Pry T. (2008), "Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation", *Clinical Biochemistry Review*. Vol. 29, hal. 49–52.
- Aston, S. dan Riley J. (1972), "The Determination of Mercury in Rocks and Sediment", *Analytic Chimica Acta*, Vol. 59, hal. 349–354.
- Bansal N., Vaughan J., Boullemant A. dan Leong T. (2014), "Determination of Total Mercury in Bauxite and Bauxite Residue by Flow Injection Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry", *Microchemical Journal*, Vol.113, hal. 36–41.
- Bard A. dan Faulkner L. (2001), *Electrochemical Methods Fundamental and Applications*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, USA.
- Chen J. (2011), *Determination of Mercury in Wastewater by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, PerkinElmer.Inc, Massachusetts.
- Córdoba M. H., Garcia I. L. dan Sánchez-Pedreño C. (1984), "Spectrophotometric Determination of Mercury with Thiocyanate and Rhodamine B", *Microchimica Acta*, Vol. 84, No. 5, hal. 467–475.
- Corley J. (2003), *Handbook of Residue Analytical Methods for Agrochemicals.*, John Wiley & Sons, Ltd, New Jersey.

- Effendy (2010), *Spektroskopi UV/Vis Senyawa Koordinasi*. 1st ed., Jurusan Kimia FMIPA UM, Malang.
- Ferreira H. E. A., Daniel D., Bertotti M. dan Richter E. M. (2008) A Novel Disposable Electrochemical Microcell: Construction and Characterization. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. Vol. 19, No. 8, hal.1538–1545.
- Fong B. M. W., Siu T. S., Lee J. S. K. dan Tam S. (2007), "Determination of Mercury in Whole Blood and Urine by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *Journal of Analytical Toxicology*. Vol. 31, No.5, hal. 281–287.
- Gao H.-W. (2000), "Updated Analysis of Mercury Complex Solution with Rhodamine-B and Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Mercury in Wastewater", *Asian Journal of Chemistry*, Vol.12, No.1, hal. 78–84.
- Giacomino A., Abollino O., Malandrino M. dan Mentasti E. (2008), "Parameters Affecting the Determination of Mercury by Anodic Stripping Voltammetry Using a Gold Electrode", *Talanta*, Vol. 75, No.1, hal. 266–273.
- Gołkowska A. dan Pszonicki L. (1973), "A Study of The Composition and Properties of the Ion-Association Complex of Rhodamine B with Silicomolybdic Acid, with a View to its Analytical Application", *Talanta*, Vol. 20, No.8, hal. 749–754.
- Guitton C., Ruffien-Ciszak A., Gros P. dan Comtat M. (2007) "Voltammetric Sensors for the Determination of Antioxidant Properties in Dermatology and Cosmetics", dalam *Comprehensive Analytical Chemistry Electrochemical Sensor Analysis*. Wilson & Wilson's, Yorkshire. hal. 163.
- Gu W., Zhou C., Wong M. dan Gan L. (1998), "Orthogonal Array Design (OAD) for the Optimization of Mercury Extraction from Soils by Dilute Acid with Microwave Heating", *Talanta*, Vol. 46, No.5, hal. 1019–1029.
- Hasanin T. H. A., Tsukahara S. dan Fujiwara T. (2010), "Acid-Base Behavior of Rhodamine B in a Reversed Micellar Medium of Cetyltrimethylammonium Chloride in 1-Hexanol-Cyclohexane/Water", *Analytical Sciences*, Vol.26, No. 12, hal. 1247–1254.
- Hátle M. (1987), "Determination of Mercury by Differential-Pulse Anodic-Stripping Voltammetry with Various Working Electrodes Application to the Analysis of Natural Water Sediments", *Talanta*, Vol. 34, No. 12, hal. 1001–1007.

- Hill W. T. (2009), "Electromagnetic Radiation", dalam *Encyclopedia of Applied Spectroscopy*. Wiley-VCH Verlag GMBH Co., Weinheim. hal. 1–26.
- Huber L. (2010), *Validation of Analytical Methods*, Agilent Technologies, California.
- International Union of Pure and Applied Chemistry (1976), "Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis–II", *Pure and Applied Chemistry*. Vol. 45, hal. 99–103.
- Iskandar I. K., Syers J. K., Jacobs L. W., Keeney D. R. dan Gilmour J. T. (1972), "Determination of Total Mercury in Sediments and Soils", *The Analyst*, Vol. 97, No. 154, hal. 388–393.
- Jarzynska G. dan Falandysz J. (2011), "The Determination of Mercury in Mushrooms by CV-AAS and ICP-AES Techniques", *Journal of Environmental Science and. Health, Part A Toxic/ Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Vol. 46, No. 6, hal. 569–573.
- Khustenko L. A., Larina L. N. dan Nazarov B. F. (2004), "Sample Preparation and Mercury Determination by Stripping Voltammetry in Environmental Objects" dalam *The 8th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology*. Proceedings of The 8th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology, KORUS, Tomsk. Vol. 2, hal. 60–62.
- Kiba T., Akaza I. dan Kinoshita O. (1960), "Rapid Colorimetric Determination of Mercury by Tin(II)-Strong Phosphoric Acid Reduction Method", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol.33, No.3, hal. 329–335.
- Lech T. (2014), "ICP OES and CV AAS in Determination of Mercury in an Unusual Fatal Case of Long-Term Exposure to Elemental Mercury in a Teenager", *Forensic Science International*. Vol. 237, hal.1–5.
- Loo A. Y. Y., Lay Y. P., Kutty M. G., Timpe O., Behrens M. dan Hamid S. B. A. (2012), "Spectrophotometric Determination of Mercury with Iodide and Rhodamine B", *Sains Malaysiana*. Vol. 41, No.2, hal. 213–218.
- Marcolino-Junior L. H., Janegitz B. C., Lourenção B. C., dan Fatibello-Filho O. (2007), "Anodic Stripping Voltammetric Determination of Mercury in Water Using a Chitosan-Modified Carbon Paste Electrode", *Analytical Letters*, vol.40, No. 16, hal. 3119–3128.
- McCurdy D. L. dan Sibakoti T. R. (2011), *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrophotometry (HG-AAS) for the Determination of Lead (Pb)*, Truman State University, Kirksville.

- Melucci D., Locatelli M. dan Locatelli C. (2013), "Trace Level Voltammetric Determination of Heavy Metals and Total Mercury in Tea Matrices (*Camellia sinensis*)", *Food and Chemical Toxicology*, Vol.62, hal. 901–907.
- Meyer S., Scholz F. dan Trittler R. (1996), "Determination of Inorganic Ionic Mercury Down to 5×10^{-14} Mol.L⁻¹ by Differential-Pulse Anodic Stripping Voltammetry", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 356, No. 3, hal. 247–252.
- Miller J. dan Miller J. (2005), *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 5th ed., Pearson Education Limited, England.
- NATA (2013), *Guidelines for the Validation and Verification of Quantitative and Qualitative Test Methods*, National Association of Testing Authorities, Sydney.
- Owen T. (1996), *Fundamentals of UV-Visible Spectroscopy*, Hewlett-Packard Company, California.
- Park C. H., Eom Y., Lee L. J.-E. dan Lee T. G. (2013), "Simple and Accessible Analytical Methods for the Determination of Mercury in Soil and Coal Samples", *Chemosphere*, Vol. 93, No.1, hal. 9–13.
- Passariello B., Barbaro M., Quaresima S., Casciello A. dan Marabini A. (1996), "Determination of Mercury by Inductively Coupled Plasma—Mass Spectrometry", *Microchemical Journal*, Vol. 54, No. 4, hal. 348–354.
- Perone S. P. dan Kretlow W. J. (1965), "Anodic Stripping Voltammetry of Mercury(II) at the Graphite Electrode", *Analytical Chemistry*, Vol. 37, No.8, hal. 968–970.
- Ramakrishna T. V., Aravamudan G. dan Vijayakumar M. (1976), "Spectrophotometric Determination of Mercury(II) as the Ternary Complex with Rhodamine 6G and Iodide", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 84, No.2, hal. 369–375.
- Riyanto (2013), *Elektrokimia dan Aplikasinya*. 1st ed., Graha Ilmu, Yogyakarta.
- RSC (2009), *Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV)*, Royal Society of Chemistry, London.
- Sulistiadji K. dan Pitoyo J. (2009), *Alat Ukur dan Instrumen Ukur*, Badan Penyuluh Pertanian, Jakarta.

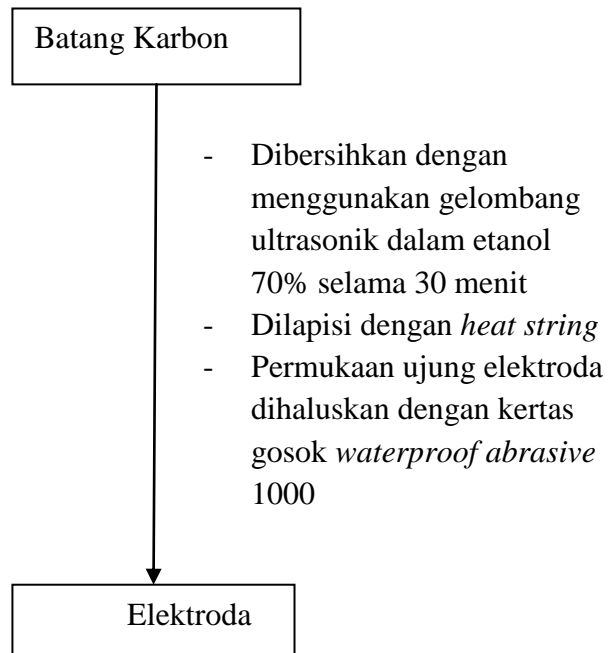
- Szafran R. (2012), "Paired- and Independent-Samples t Tests", dalam *Answering Questions With Statistics*, SAGE Publications, Inc, California., hal. 315–338.
- UNODC (2009), *Guidance for the Validation of Analytical Methodology and Calibration of Equipment used for Testing of Illicit Drugs in Seized Materials and Biological Specimens*, United Nations Office on Drugs and Crime, Vienna
- USGS (2000), *Mercury in the Environment*, United States Geological Survey, Virginia.
- Vial J. dan Jardy A. (1999) Experimental Comparison of the Different Approaches To Estimate LOD and LOQ of an HPLC Method. *Analytical Chemistry*, Vol. 71, No. 14, hal. 2672–2677.
- Wang J. (2001), *Analytical Electrochemistry*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, New York.
- WHO (2000), "Mercury" dalam *Air Quality Guidelines*, World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark. hal. 1–15.
- Yallouz A. V., Cesar R. G. dan Egler S. G. (2008), "Potential Application of a Semi-Quantitative Method for Mercury Determination in Soils, Sediments and Gold Mining Residues", *Environmental Pollution*, Vol. 151, No.3, hal. 429–433.

“halaman ini sengaja dikosongkan”

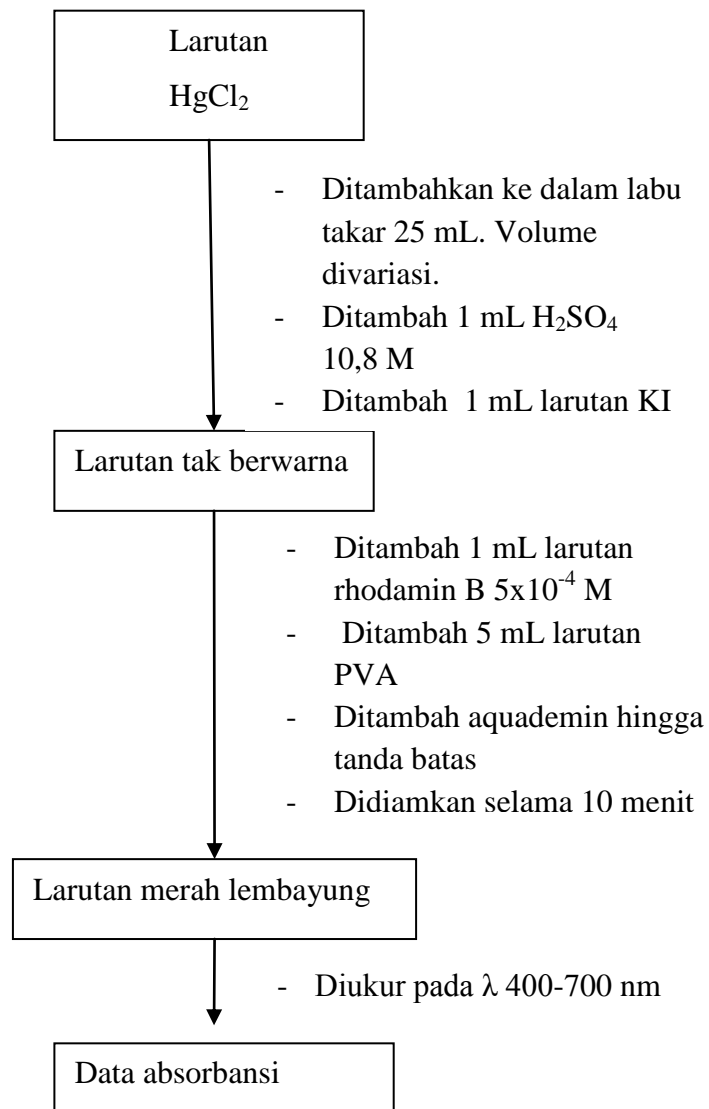
LAMPIRAN A

SKEMA KERJA

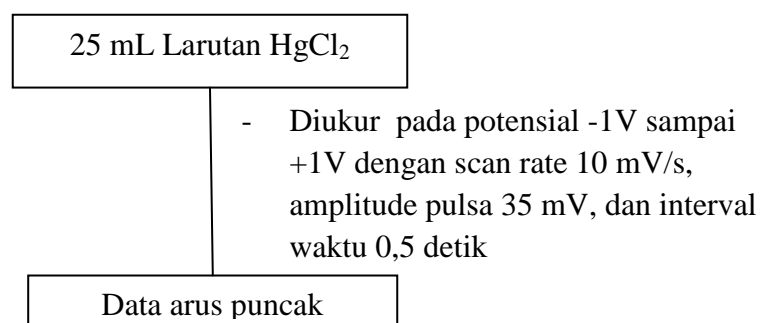
A. 1. Preparasi Elektroda



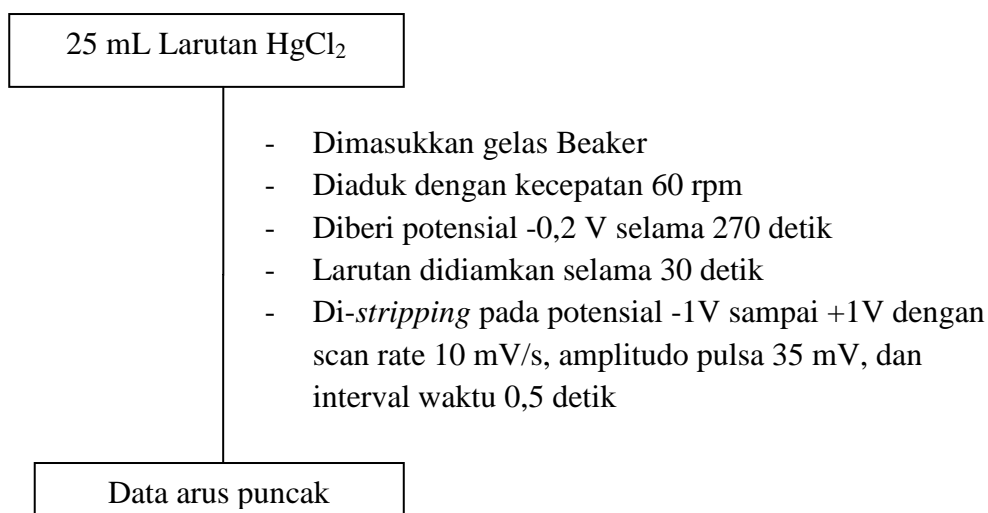
A. 2. Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Spektrofotometri UV-Vis



A. 3. Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode DPV



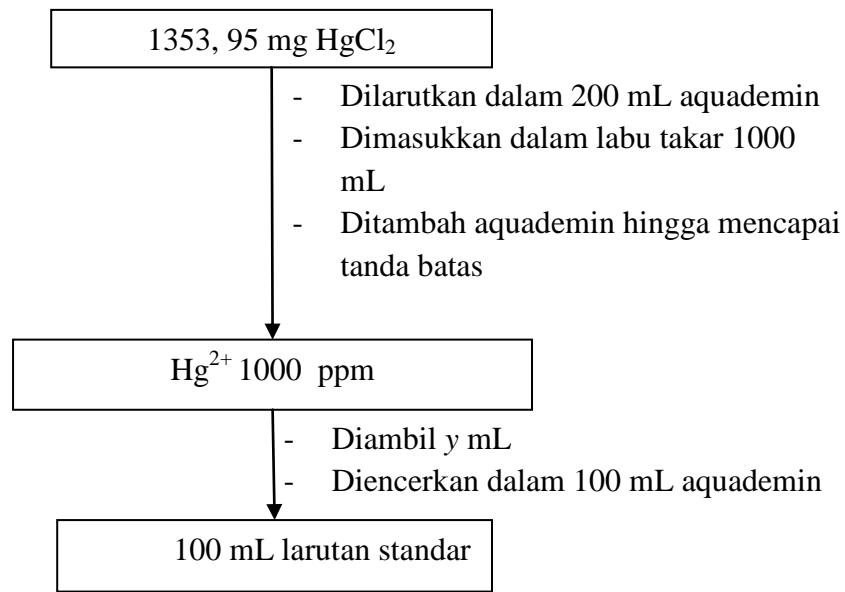
A. 4. Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode DPSV



LAMPIRAN B

PEMBUATAN LARUTAN

B. 1. Pembuatan Larutan Standar HgCl_2



Keterangan: y ml = sesuai kebutuhan

Perhitungan pembuatan 1 L larutan standar Hg^{2+} 1000 ppm (mg/L) sebagai berikut:

Diketahui $A_r \text{ Hg} = 200,59$, $M_r \text{ HgCl}_2 = 271,49 \text{ g/mol}$

$$\begin{aligned} \frac{\text{ppm Hg}^{2+}}{\text{ppm HgCl}_2} &= \frac{A_r \text{ Hg}}{M_r \text{ HgCl}_2} \\ \frac{1000}{b} &= \frac{200,59 \text{ g/mol}}{271,49 \text{ g/mol}} \\ b &= \frac{1000 \times 271,49}{200,59} \\ b &= 1353,95 \text{ ppm} \end{aligned}$$

Diketahui nilai konsentrasi larutan HgCl_2 yang harus dibuat adalah 1353,95 ppm (mg/L). Massa HgCl_2 yang dibutuhkan untuk pembuatan larutan HgCl_2 sebanyak 1 L yaitu:

$$ppm = \frac{Massa}{Volume}$$

$$1353,95 \text{ mg/L} = \frac{massa}{1 \text{ L}}$$

$$massa = 1353,95 \text{ mg}$$

B. 2. Pembuatan Larutan PVA 1%, 3%, dan 5% (w/v)

Pembuatan larutan PVA 1% dilakukan dengan cara melarutkan 1 gram PVA (Merck) ke dalam 100 mL aquademin panas hingga larut sempurna. Sebelum digunakan, larutan didinginkan terlebih dahulu. Pembuatan larutan PVA 3% dan 5% dilakukan dengan cara yang sama yaitu dengan melarutkan 3 gram dan 5 gram PVA ke dalam 100 mL aquademin panas.

B. 3. Pembuatan Larutan Rhodamin B $5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Larutan Rhodamin B $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ dibuat dengan cara melarutkan 23,9 miligram serbuk Rhodamin B ($M_r = 479,02 \text{ g/mol}$) ke dalam 100 mL aquades. Larutan dihomogenkan hingga Rhodamin B terlarut sempurna

Perhitungan pembuatan larutan Rhodamin B yaitu

$$M = \frac{mol}{L}$$

$$5 \times 10^{-4} \text{ mol/L} = \frac{a}{0,1 \text{ L}}$$

$$a = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Karena Persamaan mencari mol adalah massa sampel dalam satuan gram dibagi massa molekul relative maka jumlah rhodamin B yang dibutuhkan sebesar:

$$mol = \frac{Massa}{M_r}$$

$$5 \times 10^{-5} \text{ mol} = \frac{Massa}{479,02 \text{ g/mol}}$$

$$Massa = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 479,02 \text{ g/mol}$$

$$\text{massa} = 0,0239 \text{ gram atau } 23,9 \text{ miligram}$$

B. 4. Pembuatan Larutan KI 0,15 M

Larutan KI 0,15 M dibuat dengan cara melarutkan 2,49 gram serbuk KI ($M_r = 166 \text{ g/mol}$) ke dalam 100 mL aquades. Larutan dihomogenkan hingga KI terlarut sempurna.

Perhitungan pembuatan larutan KI yaitu

$$M = \frac{\text{mol}}{L}$$

$$0,15 \text{ mol/L} = \frac{a}{0,1 L}$$

$$a = 0,015 \text{ mol}$$

Karena Persamaan mencari mol adalah massa sampel dalam satuan gram dibagi Massa molekul relative maka jumlah KI yang dibutuhkan sebesar:

$$\text{mol} = \frac{\text{Massa}}{M_r}$$

$$0,015 \text{ mol} = \frac{\text{Massa}}{166 \text{ g/mol}}$$

$$\text{Massa} = 0,015 \times 166 \text{ g}$$

$$\text{massa} = 2,49 \text{ gram}$$

B. 5. Pembuatan Larutan Asam Sulfat 10,8 M

Larutan asam sulfat 10,8 M diperoleh dari hasil pengenceran asam sulfat pekat (98%). Asam sulfat pekat sebanyak 58,75 mL ($M_r = 98,079 \text{ g/mol}$, $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$) dimasukkan secara perlahan ke dalam labu takar 100 mL yang telah terisi sedikit aquades. Larutan kemudian ditambahkan dengan akuades sedikit demi sedikit hingga mencapai tanda batas.

Perhitungan pembuatan larutan asam sulfat 10,8 M yaitu:

Diketahui: Persen kemurnian H_2SO_4 pekat = 98%

$$\rho \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ pekat} = 1,84 \text{ kg/L}$$

- Nilai $\rho \text{ H}_2\text{SO}_4$ pekat sebesar 1,84 kg/L berarti diasumsikan bahwa massa 1 mL H_2SO_4 100% sebesar 1,840 kilogram.
- Berdasarkan pernyataan pertama, maka massa H_2SO_4 98% yaitu:

$$\begin{aligned} \text{Massa asam sulfat } 98\% &= \text{kadar } (\%) \times \text{massa } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 100\%} \\ &= (0,98 \times 1,840) \text{ kg} \dots\dots\dots(a) \end{aligned}$$

\downarrow
%

\downarrow
 ρ

- Diketahui : $M = \frac{\text{mol}}{L}$

$$= \frac{\text{massa}}{M_r} \times \frac{1}{L}$$

- Diasumsikan bahwa volume H_2SO_4 adalah 1 L. Berdasarkan persamaan a, maka:

$$= \frac{\% \times \rho}{M_r} \times \frac{1}{1}$$

- Dari penjabaran tersebut maka dapat dituliskan hubungan antara kemolaran dengan kadar (%) dan massa jenis larutan sebagai berikut :

$$M = \frac{\% \times \rho}{M_r}$$

- Jadi, molaritas H_2SO_4 98% yaitu:

$$\begin{aligned} M &= \frac{0,98 \times 1,84 \text{ kg/L}}{98,079 \text{ g/mol}} \\ &= \frac{0,98 \times 1,84 \times 1000 \text{ g/L}}{98,079 \text{ g/mol}} \\ &= \frac{(\frac{98}{100} \times 1,84 \times 1000) \text{ mol}}{(98,079) L} \\ &= \frac{(98 \times 1,84 \times 10) \text{ mol}}{(98,079) L} \\ M &= 18,385 \text{ Molar} \end{aligned}$$

Maka volume asam sulfat pekat yang dibutuhkan untuk membuat 100 mL larutan asam sulfat 10,8 M sebesar

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$18,385 \times V_1 = 10,8 \times 100$$

$$V_1 = 58,75 \text{ mL}$$

B. 6. Pembuatan larutan KCl 1M

Larutan KCl 1M dibuat dengan cara melarutkan 37,270 gram serbuk KCl ($M_r = 74,55 \text{ g/mol}$) ke dalam 500 mL aquades. Larutan diaduk hingga KCl terlarut sempurna

Perhitungan pembuatan larutan KCl yaitu

$$M = \frac{\text{mol}}{L}$$

$$1 \text{ mol/L} = \frac{a}{1 L}$$

$$a = 1 \text{ mol}$$

Karena Persamaan mencari mol adalah massa sampel dalam satuan gram dibagi massa molekul relatif maka jumlah KCl yang dibutuhkan sebesar:

$$\text{mol} = \frac{\text{Massa}}{M_r}$$

$$1 \text{ mol} = \frac{\text{Massa}}{74,55 \text{ g/mol}}$$

$$\text{massa} = 1 \times 74,55 \text{ g}$$

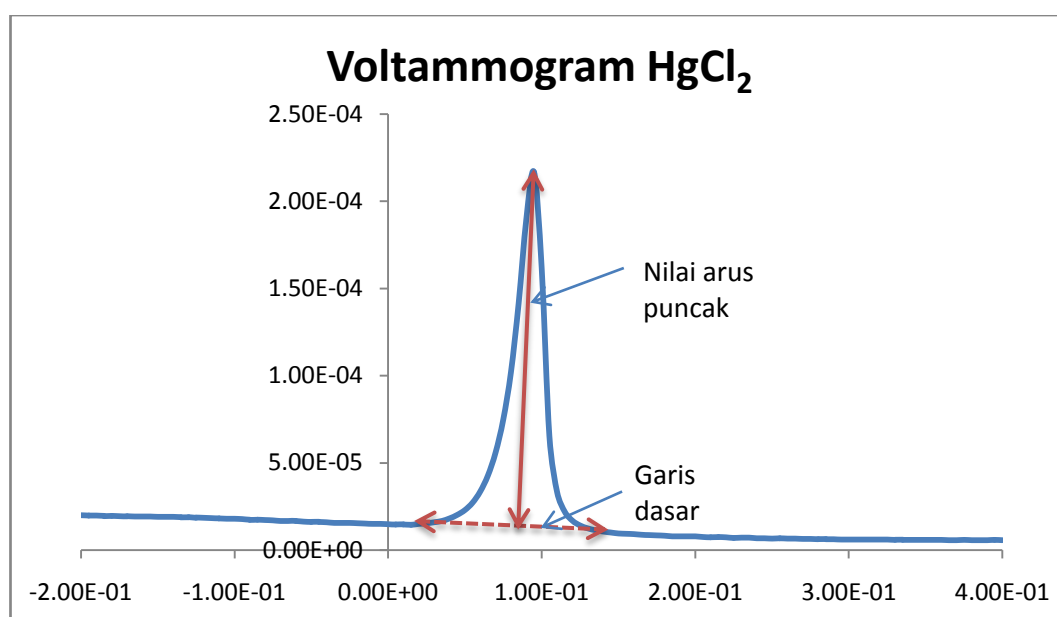
$$\text{massa} = 74,55 \text{ gram}$$

LAMPIRAN C

PERHITUNGAN

C. 1. Cara Menentukan Arus Puncak dari Voltammogram

Penentuan nilai arus puncak tidak dapat dilakukan secara langsung dengan melihat nilai arus pada puncak voltammogram. Nilai arus pada garis dasar voltammogram harus ditentukan terlebih dahulu. Nilai arus puncak diperoleh dari selisih antara nilai arus pada garis dasar dan arus pada puncak voltammogram di potensial yang sama. Cara penentuan nilai arus puncak ditunjukkan pada Gambar C.1



Gambar C. 1. Cara menentukan nilai arus puncak pada voltammogram

C. 2. Data Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis

pengukuran raksa menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dilakukan pada variasi konsentrasi dari 0,5 – 6 ppm. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan metode scanning pada λ 400-700 nm dengan blanko aquademin dan dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan untuk masing-masing

konsentrasi. Larutan Rhodamin B memberikan puncak pada panjang gelombang 560 nm. Keberadaan raksa di dalam larutan menimbulkan munculnya puncak baru pada kisaran panjang gelombang 592-606 nm sehingga data yang digunakan adalah data absorbansi pada kisaran panjang gelombang tersebut. Data absorbansi hasil pengukuran kadar raksa menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis ditunjukkan pada Tabel C.1

Tabel C.1. Data Absorbansi hasil Pengukuran Raksa Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis

Konsentrasi Raksa (ppm)	Panjang gelombang maksimum	Absorbansi			
		1	2	3	Rata-rata
0	597	0.139	0.151	0.163	0.151
0.5	597	0.216	0.218	0.221	0.218
1.0	597	0.37	0.369	0.37	0.370
1.5	596	0.54	0.54	0.544	0.541
2.0	597	0.648	0.647	0.645	0.646
2.5	598	0.699	0.694	0.691	0.695
3.0	599	0.773	0.768	0.763	0.768
3.5	600	0.815	0.81	0.804	0.810
4.0	603	0.866	0.86	0.856	0.861
4.5	601	0.916	0.908	0.902	0.908
5.0	602	0.907	0.9	0.896	0.901
5.5	604	0.972	0.967	0.962	0.967
6.0	603	0.935	0.929	0.926	0.930

C. 3. Data Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode DPV

Kurva kalibrasi pengukuran raksa menggunakan metode DPV dilakukan pada rentang variasi konsentrasi dari 0,9 – 180 ppm. Data yang digunakan untuk kurva kalibrasi adalah data arus puncak pada voltammogram. Data tersebut ditunjukkan pada Tabel C.2.

Tabel C. 2. Data Arus Puncak Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode DPV

Konsentrasi Raksa (ppm)	Arus Puncak (mA)			
	1	2	3	Rata-rata
0.9	0.011	0.013	0.014	0.013
1	0.021	0.021	0.020	0.021
2	0.029	0.030	0.030	0.030
3	0.036	0.035	0.035	0.035
4	0.052	0.037	0.036	0.042
5	0.074	0.044	0.038	0.052
10	0.081	0.087	0.084	0.084
20	0.118	0.125	0.133	0.125
30	0.179	0.154	0.142	0.158
40	0.238	0.240	0.250	0.243
50	0.330	0.319	0.287	0.312
60	0.367	0.382	0.365	0.371
70	0.468	0.474	0.481	0.474
80	0.512	0.514	0.536	0.520
90	0.600	0.609	0.602	0.604
100	0.675	0.683	0.682	0.678
120	0.668	0.694	0.678	0.680
140	0.712	0.710	0.718	0.714
160	0.697	0.718	0.745	0.720
180	0.698	0.728	0.735	0.720

C. 4. Data Pengukuran Kadar Raksa Menggunakan Metode DPSV

Kurva kalibrasi pengukuran raksa menggunakan metode DPSV dilakukan pada rentang variasi konsentrasi dari 0,5 – 100 ppm. Data yang digunakan untuk kurva kalibrasi adalah data arus puncak pada voltammogram. Data tersebut ditunjukkan pada Tabel C.3.

Tabel C. 3. Data Arus Puncak Pengukuran Raksa Menggunakan Metode DPSV

Konsentrasi Raksa (ppm)	Arus Puncak (mA)			
	1	2	3	Rata-rata
0,5	0.044	0.047	0.043	0.045
0,6	0.038	0.053	0.050	0.047
0,7	0.053	0.053	0.050	0.052
0,8	0.053	0.053	0.050	0.052
0.9	0.061	0.061	0.057	0.060
1	0.053	0.069	0.066	0.063
2	0.108	0.130	0.140	0.126
3	0.121	0.148	0.316	0.195
4	0.210	0.201	0.200	0.204
5	0.191	0.267	0.286	0.248
10	0.302	0.346	0.369	0. 339
20	0.384	0.403	0.428	0.405
30	0.484	0.491	0.513	0.496
40	0.538	0.531	0.522	0.530
50	0.586	0.582	0.566	0.578
60	0.598	0.594	0.580	0.590
70	0.594	0.569	0.581	0.582
80	0.616	0.581	0.572	0.595
90	0.621	0.613	0.604	0.613
100	0.612	0.617	0.610	0.613

C. 5. Perhitungan Nilai LOD dan LOQ Metode Spektrofotomeri UV-Vis, DPV, dan DPSV

Penentuan nilai LOD dan LOQ melalui perhitungan memerlukan data simpangan baku hasil pengukuran blanko dan nilai slope dari kurva kalibrasi. Data simpangan baku blanko dan slope kurva kalibrasi ketiga metode ditunjukkan pada Tabel C.4

Tabel C. 4. Data simpangan baku dan slope kurva kalibrasi

Metode Pengukuran	Nilai Simpangan Baku Blanko	Slope
Spektrofotometri UV-Vis	0,012	0,252
DPV	0,001	0,006
DPSV	0,002	0,061

Jika diketahui nilai simpangan baku blanko metode spektrofotometri UV-Vis sebesar 0,012 dan nilai slopenya sebesar 0,252, maka cara menghitung nilai LOD dan LOQ yaitu:

$$\begin{aligned} \text{LOD} &= \frac{k \times \text{SD}}{\text{Sl}} \\ &= \frac{3 \times 0,012}{0,252} = 0,143 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LOQ} &= \frac{k \times \text{SD}}{\text{Sl}} \\ &= \frac{10 \times 0,012}{0,252} = 0,476 \end{aligned}$$

Nilai LOD dan LOQ dari metode DPV dan DPSV juga dihitung dengan cara yang sama yaitu:

$$\begin{aligned} \text{LOD DPV} &= \frac{k \times \text{SD}}{\text{Sl}} \\ &= \frac{3 \times 0,001}{0,006} = 0,5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LOQ DPV} &= \frac{k \times \text{SD}}{\text{Sl}} \\ &= \frac{10 \times 0,001}{0,006} = 1,667 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LOD DPSV} &= \frac{k \times \text{SD}}{\text{Sl}} \\ &= \frac{3 \times 0,002}{0,061} = 0,098 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{LOQ DPSV} &= \frac{k \times \text{SD}}{\text{Sl}} \\ &= \frac{10 \times 0,002}{0,061} = 0,327 \end{aligned}$$

C. 6. Perhitungan Nilai Rekovery Metode Spektrofotometri UV-Vis, DPV, dan DPSV

Sebelum melakukan perhitungan nilai rekovery, nilai konsentrasi raksa sebenarnya dari larutan sampel yang diukur harus dihitung terlebih dahulu. Karena persamaan garis pada kurva kalibrasi mengikuti pola persamaan garis

lurus $y = ax + b$, dengan y menunjukkan respon instrument terhadap pengukuran (absorbansi dan arus puncak), a mewakili slope, dan x mewakili konsentrasi raksa, maka nilai konsentrasi raksa yang sebenarnya dihitung dengan Persamaan:

$$\text{konsentrasi raksa} = \frac{\text{respon instrumen} - b}{\text{slope}}$$

Setelah konsentrasi raksa sebenarnya dalam larutan sampel diketahui, maka nilai rekovery dihitung berdasarkan Persamaan:

$$\text{Nilai rekovery} = \frac{\text{konsentrasi sebenarnya}}{\text{konsentrasi teori}} \times 100$$

C. 7. Data Hasil uji F

a. Metode DPV dan DPSV

	DPV	DPSV
Mean	37.941	31.499
Variance	1439.556	962.756
Observations	16	16
df	15	15
F	1.495	
P(F<=f) one-tail	0.222	
F Critical one-tail	2.403	

b. Metode DPV dan Spektrofotometri UV-Vis

	DPV	UV-Vis
Mean	37.941	3.486
Variance	1439.556	4.674
Observations	16	12
df	15	11
F	307.958	
P(F<=f) one-tail	3.24E-12	
F Critical one-tail	2.719	

c. Metode DPSV dan Spektrofotometri UV-Vis

	<i>DPSV</i>	<i>UV-Vis</i>
Mean	31.499	3.486
Variance	962.756	4.674
Observations	16	12
df	15	11
F	205.958	
P(F<=f) one-tail	2.92E-11	
F Critical one-tail	2.719	

C. 8. Data Hasil Uji t

a. Metode DPV dan DPSV

	<i>DPV</i>	<i>DPSV</i>
Mean	37.941	31.499
Variance	1439.556	962.756
Observations	16	16
Pearson Correlation	0.957974	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	15	
t Stat	2.127	
P(T<=t) one-tail	0.025	
t Critical one-tail	1.753	
P(T<=t) two-tail	0.050	
t Critical two-tail	2.131	

b. Metode DPV dan Spektrofotometri UV-Vis

	<i>DPV</i>	<i>UV-Vis</i>
Mean	37.941	3.486
Variance	1439.556	4.674
Observations	16	12
Hypothesized Mean Difference	0	
df	15	
t Stat	3.624	
P(T<=t) one-tail	0.001	
t Critical one-tail	1.753	
P(T<=t) two-tail	0.002	
t Critical two-tail	2.131	

c. Metode DPSV dan Spektrofotometri UV-Vis

	<i>DPSV</i>	<i>UV-Vis</i>
Mean	31.499	3.486
Variance	962.756	4.674
Observations	16	12
Hypothesized Mean Difference	0	
df	15	
t Stat	3.600	
P(T<=t) one-tail	0.001	
t Critical one-tail	1.753	
P(T<=t) two-tail	0.003	
t Critical two-tail	2.131	

RIWAYAT HIDUP PENULIS



Listiyana Candra Dewi dilahirkan di kota Probolinggo pada tanggal 8 Juni 1990, putri keempat dari 6 bersaudara pasangan Bapak Bambang Sugiono dan Ibu Murniati. Pendidikan dasar ditempuh di SD Negeri Kotaanyar 1, tamat pada tahun 2002. Pendidikan selanjutnya ditempuh di SMP Negeri 1 Kraksaan, tamat tahun 2005.

Pada tahun yang sama melanjutkan ke SMA Negeri 1 Probolinggo, tamat pada tahun 2008. Penulis menempuh pendidikan sarjana di

Universitas Negeri Malang Jurusan Kimia melalui jalur SNMPTN. Selama kuliah, pada tahun 2008 pernah meraih juara 2 KKTM MaBa tingkat fakultas dan juara 1 tingkat universitas, berperan sebagai anggota tim soal Olimpiade Kimia Tingkat SMA/ Sederajat Se-Jawa Timur yang diselenggarakan oleh jurusan kimia Universitas Negeri Malang pada tahun 2010, dan pernah menjadi asisten dosen mata kuliah Praktikum Biokimia, Kimia Organik 1 dan Analisis Instrumen pada tahun 2012. Pada tahun 2013, penulis melanjutkan studi program magister di jurusan kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember dan mengambil bidang kimia analitik.

Studi Komparasi Metode Spektrofotometri UV-Vis dan Voltammetri Untuk Penentuan Kadar Merkuri dalam Larutan

Listiyana Candra Dewi¹, dan Suprpto^{1*}

¹ Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia

* Keperluan korespondensi, email: suprpto@chem.its.ac.id

ABSTRAK

Metode spektrofotometri UV-Vis dan metode voltammetri merupakan salah satu metode alternatif yang banyak dikembangkan oleh peneliti untuk menentukan kadar merkuri. Pada penelitian ini digunakan metode voltammetri *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV) dan spektrofotometri UV-Vis melalui pembentukan kompleks merkuri dengan rhodamin B. Hasil kedua metode tersebut selanjutnya divalidasi melalui penentuan nilai LOD, LOQ, rentang linearitas, serta nilai rekovery. Pada penelitian ini, rentang linearitas dari metode DPSV lebih luas dari metode spektrofotometri UV-Vis dan nilai LOD DPSV sama dengan nilai LOD dari metode spektrofotometri UV-Vis. Namun berdasarkan pada hasil perhitungan nilai rekovery, metode spektrofotometri UV-Vis lebih baik daripada metode DPSV jika digunakan untuk mengukur merkuri pada konsentrasi di bawah 5 ppm.

Kata Kunci: merkuri, rhodamin B, voltammetri, spektrofotometri UV-Vis

PENDAHULUAN

Dari sekian banyak bahan kimia, unsur dan senyawa-senyawa logam berat merupakan salah satu kelompok yang jumlah peredarannya diawasi dengan ketat. Salah satunya adalah logam merkuri dan senyawanya. Logam dan semua senyawa merkuri bersifat toksik. Tingkat bahaya merkuri terhadap makhluk hidup bergantung pada bentuk spesi, konsentrasi, serta riwayat paparan. Tidak ada tingkat konsentrasi merkuri yang aman bagi manusia.

Teknik untuk mendeteksi, menguantifikasi, dan menspesiasi Merkuri telah banyak dikembangkan di berbagai bidang untuk meningkatkan kualitas pengukuran secara analitik. Salah satunya melalui pemilihan instrumen. Setiap instrumen memiliki sensitivitasnya masing-

masing dalam mengukur analit di dalam sampel. Jenis mineral di dalam sampel juga akan berpengaruh terhadap hasil pengukuran termasuk dalam pengukuran merkuri.

Beberapa teknik pengukuran merkuri yang banyak digunakan adalah metode spektrofotometri UV-Vis dan voltammetri. Hal ini dikarenakan kedua metode tersebut membutuhkan biaya operasional yang cukup rendah namun tetap memberikan hasil pengukuran yang baik. Pengukuran kadar merkuri menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis pada umumnya berdasarkan pada pembentukan kompleks merkuri dengan senyawa lain seperti rhodamin B dan ditizone [1,2,3]. Sedangkan pengukuran kadar merkuri menggunakan teknik voltammetri pada umumnya menggunakan metode *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV), *Square Wave Anodic*

Stripping Voltammetry (SWASV), *Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry* (LSASV), dan *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV) [4,5,6].

Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan hasil pengukuran kadar merkuri di dalam larutan menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dan metode voltametri. Teknik voltametri yang digunakan adalah *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV). Teknik ini cukup banyak digunakan karena sensitivitasnya yang tinggi sehingga sangat baik jika digunakan untuk menganalisa kandungan logam berat [4]. Sedangkan metode spektrofotometri UV-Vis yang digunakan berdasarkan pada konsep pembentukan senyawa kompleks antara logam merkuri dengan senyawa Rhodamin B [2]

METODE PENELITIAN

Bahan-bahan yang digunakan adalah aquades, HgCl_2 p.a (merck), KCl p.a (Merck), H_2SO_4 p.a (Merck), KI p.a (Merck), PVA, dan Rhodamin B. Alat yang digunakan adalah elektroda karbon, spektrofotometri UV-Vis, dan potensiostat eDAQ.

Pengukuran kadar Merkuri menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dilakukan dengan menambahkan larutan HgCl_2 ke dalam labu takar 25 mL. Kemudian 1 mL H_2SO_4 10,8 M ditambahkan, diikuti dengan 1 mL larutan KI 0,15 M. Setelah dikocok selama 1 menit, larutan ditambahkan dengan 1 mL Rhodamin B 5×10^{-4} M. dan 5 mL PVA 1%. Larutan sampel kemudian diencerkan hingga tanda batas dan didiamkan selama

10 menit sebelum diukur. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan air sebagai blanko. [2]

Pada metode *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV), larutan diukur pada potensial -1V sampai +1 V dengan scan rate 10 mV/s, amplitudo pulsa 35 mV, dan interval waktu 0,5 s. tahap pre-konsentrasi dilakukan pada potensial -0,2 V selama 270 disertai dengan pengadukan pada kecepatan 60 rpm. Sebelum diukur, larutan didiamkan terlebih dahulu selama 30 detik. [4,7,8,9]

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran Kadar Merkuri Pada Larutan HgCl_2 Menggunakan Teknik Spektrofotometri UV-Vis

Pengukuran kadar Merkuri pada larutan HgCl_2 menggunakan teknik spektrofotometri UV-Vis dalam penelitian ini berdasarkan pada prinsip kompleksometri. Sebelum membentuk kompleks dengan rhodamin B, Merkuri harus berada dalam bentuk senyawa anionnya karena ion rhodamin B dalam air memiliki muatan positif (ion RBH^+). Pembentukan anion Merkuri dilakukan dengan cara mereaksikan senyawa HgCl_2 dengan larutan KI sehingga terbentuk senyawa $[\text{HgI}_4]^{2-}$.

Reaksi antara $[\text{HgI}_4]^{2-}$ dan rhodamin B membentuk senyawa kompleks $[(\text{HgI}_4)^{2-}][(\text{Rhodamin B})^+]_2$. Terjadi perubahan warna pada larutan rhodamin B sebelum dan sesudah direaksikan dengan senyawa $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Larutan rhodamin B tanpa merkuri berwarna merah muda sedangkan larutan senyawa kompleks merkuri-rhodamin B berwarna merah lembayung.

Sebelum ditambahkan dengan senyawa KI, 1 mL H_2SO_4 10,8 M ditambahkan ke dalam larutan HgCl_2 . Penambahan asam sulfat tersebut bertujuan untuk memberikan kondisi asam pada larutan hingga pH berada pada nilai < 4. Hal ini penting pada tahap pembentukan kompleks karena ion RBH^+ hanya dapat terbentuk di dalam larutan pada pH antara 1-3 [10]. Hasil penelitian menunjukkan bahwa larutan sampel memiliki pH 1.

Setelah penambahan asam sulfat, KI 0,15 M dan dikocok selama 1 menit, larutan ditambah dengan 1 mL rhodamin B 5×10^{-4} M. pemilihan konsentrasi tersebut didasarkan pada hasil penelitian bahwa pembentukan kompleks $[(\text{HgI}_4)^{2-}][(\text{Rhodamin B})^+]_2$ akan optimum jika digunakan larutan rhodamin B pada konsentrasi di atas 4×10^{-5} M [11].

Setelah penambahan rhodamin B, larutan sampel kemudian ditambahkan dengan 5 mL PVA 1%. Penambahan larutan PVA tersebut bertujuan untuk menstabilkan larutan kompleks $[(\text{HgI}_4)^{2-}][(\text{Rhodamin B})^+]_2$. Tanpa penambahan PVA, warna pada larutan sampel akan memudar sehingga akan mempengaruhi hasil pengukuran [4]. Pemilihan konsentrasi PVA sebesar 1 % didasarkan pada hasil percobaan yang menunjukkan bahwa semakin pekat konsentrasi PVA, maka puncak $[(\text{HgI}_4)^{2-}][(\text{Rhodamin B})^+]_2$ semakin landai. Pengaruh konsentrasi PVA terhadap spektra ditunjukkan pada Gambar 1.

Pada penelitian ini, pengukuran kadar Merkuri dilakukan pada range konsentrasi 0,5 – 6 ppm. Pengukuran dilakukan dengan menggunakan teknik scanning pada λ 400-

700 nm dengan blanko aquademin. Larutan rhodamin B memberikan puncak pada panjang gelombang 560 nm. Keberadaan Merkuri di dalam larutan menimbulkan munculnya puncak baru pada kisaran panjang gelombang 592-606 nm seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. Hal tersebut menunjukkan bahwa terbentuk senyawa baru berupa kompleks Hg-Rhodamin B.

Pengukuran Kadar Merkuri Pada Larutan HgCl_2 Menggunakan Teknik Voltammetri

Pengukuran kadar Merkuri pada larutan HgCl_2 menggunakan teknik voltammetri dalam penelitian ini menggunakan metode *Differential Pulse Stripping Voltammetry* (DPSV). Elektroda yang digunakan adalah elektroda karbon. Sebelum digunakan, elektroda tersebut perlu dibersihkan terlebih dahulu menggunakan gelombang ultrasonik dalam larutan etanol 70% selama 30 menit. Permukaan elektroda kemudian dilapisi dengan *heat string* kecuali di bagian ujungnya. Hal ini bertujuan untuk mengontrol luas permukaan elektroda yang tercelup ke dalam larutan sampel saat analisis.

Sebelum pengukuran, elektroda perlu distabilisasi dahulu menggunakan teknik voltammetri siklik sebanyak 10 siklus pada rentang potensial -1V sampai 1 V dengan laju sapuan sebesar 100 mV/s. Larutan yang digunakan pada saat stabilisasi adalah KCl 1 M. Dari voltammogram yang ditunjukkan pada Gambar 3, dapat dilihat bahwa tidak terdapat puncak Hal tersebut menunjukkan bahwa elektroda telah bersih dari pengotor dan respon elektroda terhadap potensial yang diberikan telah stabil.

Pada metode DPSV dilakukan pengukuran kadar Merkuri dengan rentang

konsentrasi dari 10 ppb hingga 100 ppm. Puncak HgCl_2 muncul pada potensial sekitar 0.085 mV seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.

Penentuan Nilai LOD dan LOQ

Penentuan nilai LOD dan LOQ pada penelitian ini dilakukan dengan cara dihitung menggunakan rumus berikut:

$$Q = \frac{k \times SD}{SI}$$

Q : LOD atau LOQ

k : 3 untuk LOD dan 10 untuk LOQ

SD : Simpangan baku respon blanko

SI : Slope kurva kalibrasi

Nilai simpangan baku diperoleh dari hasil mengukur respon blanko selama tiga kali. Sedangkan nilai slope diperoleh dari kurva kalibrasi. Kurva kalibrasi metode spektrofotometri UV-Vis ditunjukkan pada Gambar 5 dan metode DPSV ditunjukkan pada Gambar 6.

Berdasarkan data nilai LOD dan LOQ hasil perhitungan seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1, teknik pengukuran kadar Merkuri menggunakan teknik spektrofotometri UV-Vis berdasarkan pada konsep pembentukan kompleks $[(\text{HgI}_4)^{2-}][(\text{Rhodamin B})^+]_2$ memiliki limit deteksi sebesar 0,143 ppm dan konsentrasi terendah yang dapat diukur dengan tingkat presisi dan akurasi yang dapat diterima (LOQ) sebesar 0,476 ppm. Nilai ini lebih kecil dari nilai LOD hasil percobaan yang menunjukkan bahwa limit deteksi teknik spektrofotometri UV-Vis kurang lebih sebesar 0,5 ppm. Berdasarkan pada spektrum yang ditunjukkan oleh Gambar 7, pada pengukuran larutan HgCl_2 0,5 ppm,

tidak terbentuk puncak dari kompleks $[(\text{HgI}_4)^{2-}][(\text{Rhodamin B})^+]_2$.

Nilai LOD metode DPSV pada percobaan ditentukan dari hasil pengamatan puncak pada voltammogram seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8. Berdasarkan hasil percobaan, puncak HgCl_2 pada voltammogram tidak muncul saat pengukuran pengukuran larutan pada konsentrasi 0,5 ppm. Sehingga nilai LOD metode DPSV hasil percobaan sebesar kurang lebih 0,6 ppm.

Nilai LOD metode DPSV hasil perhitungan pada Tabel 1 sebesar 0,144 ppm sedangkan nilai LOQ metode tersebut sebesar 0,478 ppm. Seperti pada penentuan LOD metode spektrofotometri UV-Vis, nilai LOD hasil perhitungan lebih kecil daripada hasil percobaan.

Perbedaan hasil dalam penentuan nilai LOD antara perhitungan dengan percobaan dapat disebabkan oleh beberapa faktor. Salah satunya adalah perbedaan kondisi pada saat pengukuran. Nilai LOD hasil perhitungan diperoleh dengan asumsi bahwa keadaan lingkungan pada saat pengukuran berada pada kondisi ideal. Selain itu faktor pengotor baik di dalam larutan uji maupun pada elektroda juga diabaikan.

Uji Linearitas

Uji linearitas diperlukan untuk mengetahui batas keakuratan hasil pengukuran. Semakin besar rentang linearitas suatu kurva kalibrasi, semakin baik metode pengukuran yang digunakan karena dapat mengukur suatu analit pada rentang konsentrasi yang besar pula.

Pada penentuan kadar Merkuri menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis, pengukuran dilakukan pada rentang konsentrasi 0 - 6 ppm. Berdasarkan pada

kurva kalibrasi yang ditunjukkan oleh Gambar , terdapat tiga area linear dengan nilai slope yang berbeda. Pada konsentrasi di atas 2 ppm, tampak terjadi perubahan nilai slope pada kurva. Artinya, respon alat terhadap pengukuran analit berubah dan menjadi kurang sensitif. Hal ini dapat disebabkan oleh tingginya konsentrasi analit dan adanya gangguan fluoresensi yang berasal dari larutan Rhodamin B [2]

Area dengan nilai slope tertinggi terletak pada konsentrasi 0-2 ppm sehingga penentuan nilai rentang linearitas dilakukan pada area tersebut.. Berdasarkan kurva kalibrasi pada Gambar 10, diperoleh hasil bahwa nilai rentang linearitas metode spektrofotometri UV-Vis berada pada area 0,47 – 2 ppm

Nilai rentang linearitas untuk metode DPSV ditentukan dengan cara yang sama. Pada metode DPSV, pengukuran dilakukan pada rentang konsentrasi 0 – 100 ppm. Berdasarkan kurva kalibrasi pada Gambar 11, nilai rentang linearitasmetode spektrofotometri DPSV berada pada area 0,47 – 5 ppm.

Dari kurva kalibrasi kedua metode, metode DPSV hanya dapat digunakan untuk pengukuran Merkuri pada kadar di bawah 5 ppm dan metode spektrofotometri UV-Vis dapat digunakan untuk mengukur kadar Merkuri pada konsentrasi di bawah 2 ppm. Kedua metode memberikan hasil yang kurang baik pada pengukuran kadar Merkuri di atas konsentrasi tersebut.

Penentuan Nilai Rekovery

Penentuan nilai rekovery diperlukan untuk mengetahui tingkat keakuratan hasil suatu pengukuran. Jika hasil pengukuran mendekati nilai konsentrasi larutan standar

yang sebenarnya, maka metode pengukuran tersebut semakin baik.

Berdasarkan pada perhitungan nilai recovery yang ditunjukkan pada Tabel 2, hasil pengukuran kadar Merkuri pada konsentrasi 0,5-5 ppm yang paling mendekati nilai sebenarnya adalah metode spektrofotometri UV-Vis. Metode tersebut memberikan nilai recovery antara 90-105%. Pengukuran kadar Merkuri menggunakan metode DPSV memiliki nilai recovery antara 89-120%,

KESIMPULAN

Penelitian ini memberikan kesimpulan bahwa rentang linearitas dari metode DPSV lebih luas dari metode spektrofotometri UV-Vis, sedangkan nilai LOD dan LOQ metode DPSV sama dengan nilai LOD dan LOQmetodespektrofotometri UV-Vis. Namun berdasarkan pada hasil perhitungan nilai rekovery, metode spektrofotometri UV-Vis memberikan hasil pengukuran yang lebih baik daripada metode DPSV pada konsentrasi merkuri di bawah 5 ppm.

UCAPAN TERIMA KASIH

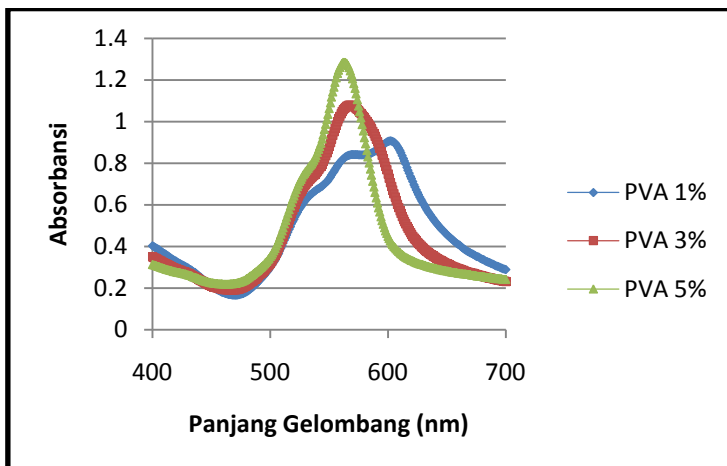
Terima kasih kepada Bapak Suprpto selaku pemberi arahan dalam penulisan artikel penelitian ini serta teman-teman satu perjuangan atas semangat yang telah diberikan.

DAFTAR RUJUKAN

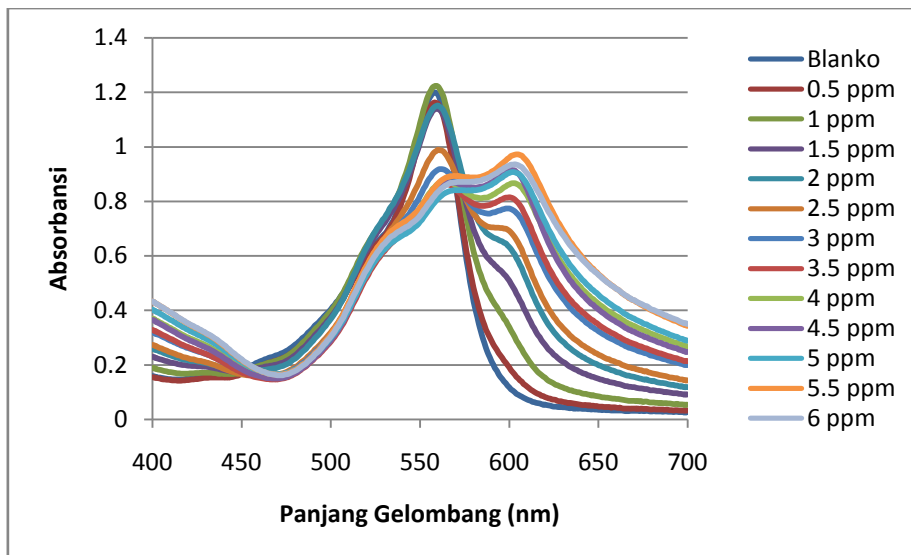
- [1] Cordoba, M.H., Garcia, I.L., and Sanchez-Pedreno, C., 1984, Mikrochim. Acta, Suppl. 3, 470
- [2] Loo. A.Y.Y., Lay, Y.P, Kutty, M.G., Timpe, O., Behren, M., and Hamid, S.B.A., 2012, *Sains Malays.*, 41, 213

- [3]** Ahmed, M. J., and Alam, Md. S., 2003, *Spectrosc.*, 17, 45
- [4]** Marcolino-Junior, L. H., Janegitz, B. C., Lourencao, B.C., and Fatibello-Filho, O., 2007, *Anal.Lett.*, 40, 3119
- [5]** Anandhakumar, S., Mathiyarasu, J., and Phani, K. L. N., 2012, *Anal. Methods*, 4, 2486
- [6]** Giacomino, A., Abollino, O., Malandrino, M., and Mentasti, E., 2008, *Talanta*, 75, 266
- [7]** Hatle, M., 1987, *Talanta*, 34, 1001
- [8]** Perone, S. P. and Kretlow, W.J., 1965, *Anal. Chem.*, 37, 968
- [9]** Meyer, S., Scholz, F., and Tittler, R., 1996, *Anal. Chem.*, 356, 247
- [10]** Hong, W.G., 2000, *Asian. J. chem.*, 12, 82
- [11]** Golkowska, A, and Pszonicki, L., 1972, *Talanta*, 20, 749

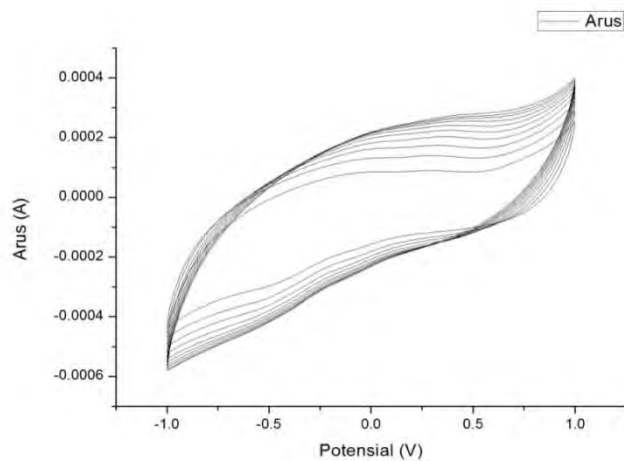
LAMPIRAN



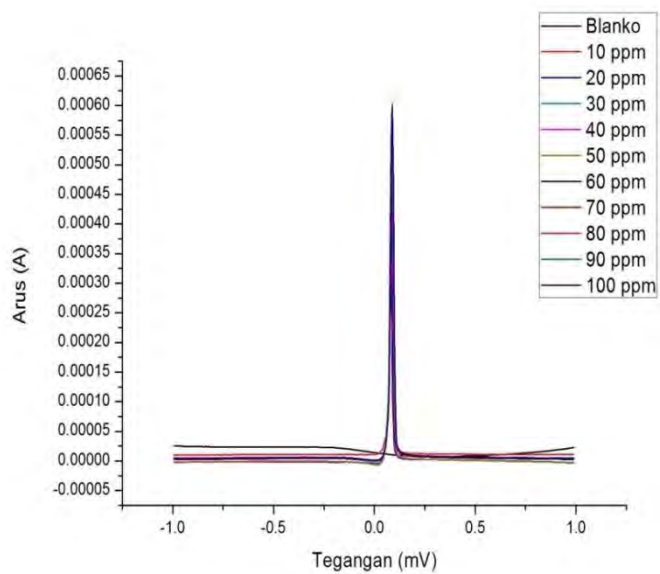
Gambar 1. Pengaruh Konsentrasi PVA Terhadap Spektrum Kompleks Hg-Rhodamin B dengan Konsentrasi Merkuri Sebesar 5 ppm



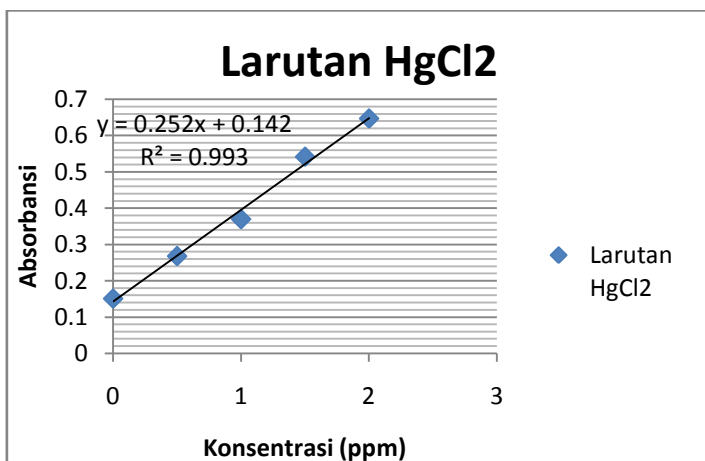
Gambar 2. Spektrum Pengukuran Merkuri pada Konsentrasi 0,5 - 6 ppm



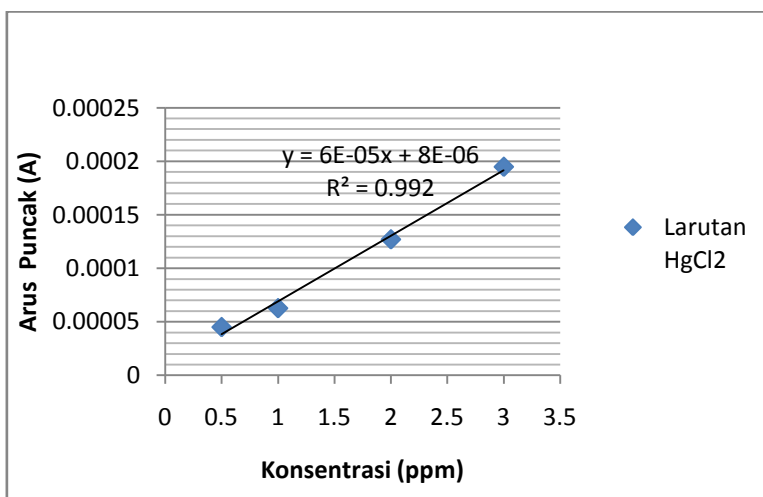
Gambar 3. Voltammogram Pada Proses Stabilisasi Elektroda



Gambar 4. Voltammogram DPSV HgCl_2



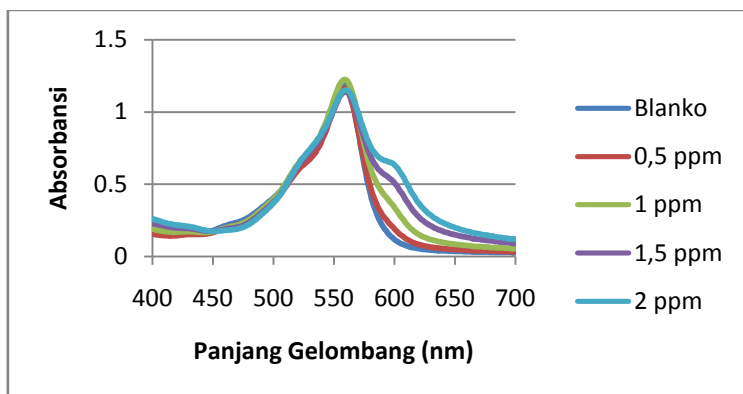
Gambar 5. Kurva Kalibrasi Metode Spektrofotometri UV-Vis



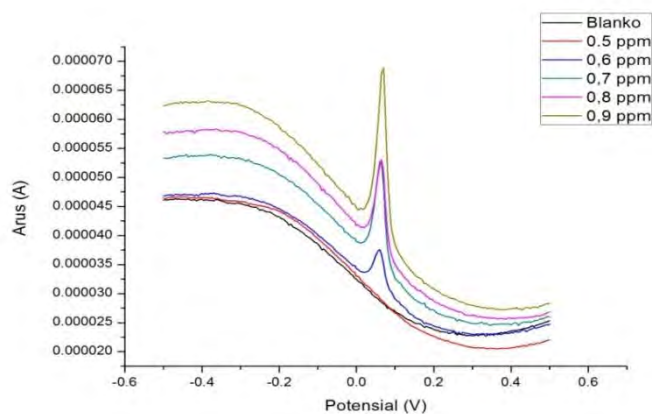
Gambar 6. Kurva Kalibrasi Metode DPSV

Tabel 1. Nilai LOD dan LOQ Pengukuran Merkuri Menggunakan Teknik Spektrofotometri UV-Vis dan DPSV

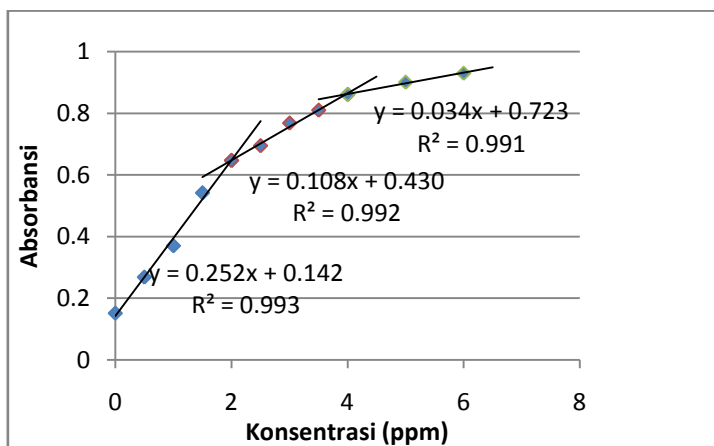
Jenis Sampel	LOD		LOQ	
	UV-Vis	DPSV	UV-Vis	DPSV
Larutan HgCl_2	0.143	0.144	0.476	0.478



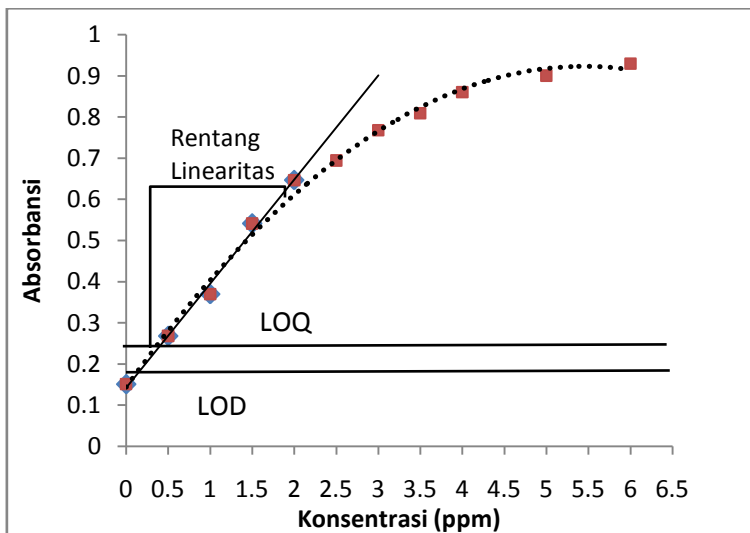
Gambar 7. Spektrogram Penentuan nilai LOD Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis



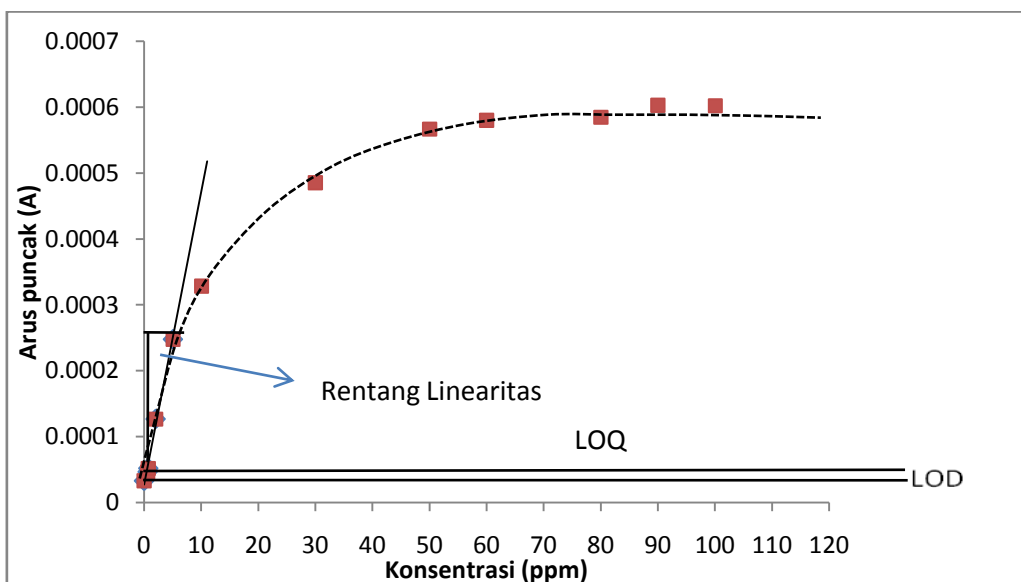
Gambar 8. Voltammogram Penentuan Nilai LOD Menggunakan Metode DPSV



Gambar 9. Kurva Kalibrasi Pengukuran Larutan HgCl_2 Menggunakan Metode Spektrofotometri UV-Vis



Gambar 10. Rentang Linearitas Metode Spektrofotometri UV-Vis



Gambar 11. Rentang Linearitas Metode DPSV

Tabel 2. Nilai Recovery Pengukuran Merkuri Menggunakan Spektrofotometri UV-Vis dan DPSV

Sampel	Recovery				
	Konsentrasi (ppm)	Hasil Pengukuran (ppm)		Recovery (%)	
		UV-Vis	DPSV	UV-Vis	DPSV
HgCl ₂	0,5	0,464	0,600	92,8	120
	1	0,903	0,893	90,3	89,3
	2	2,003	1,967	100,150	98,25
	3	3,129	3,100	104,32	103,333
	4	3,988	4,28	99,691	107
	5	5,235	5,36	104,7	107,2

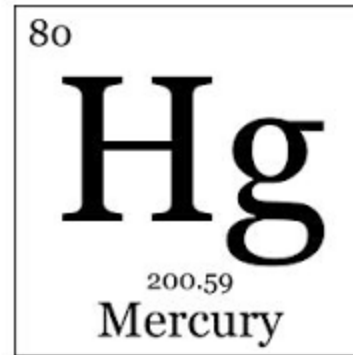
PENGUKURAN KADAR RAKSA DALAM LARUTAN MENGGUNAKAN METODE SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS DAN VOLTAMMETRI

LISTIYANA CANDRA DEWI

1413201018

● Pembimbing: Suprpto M.Si, Ph.D

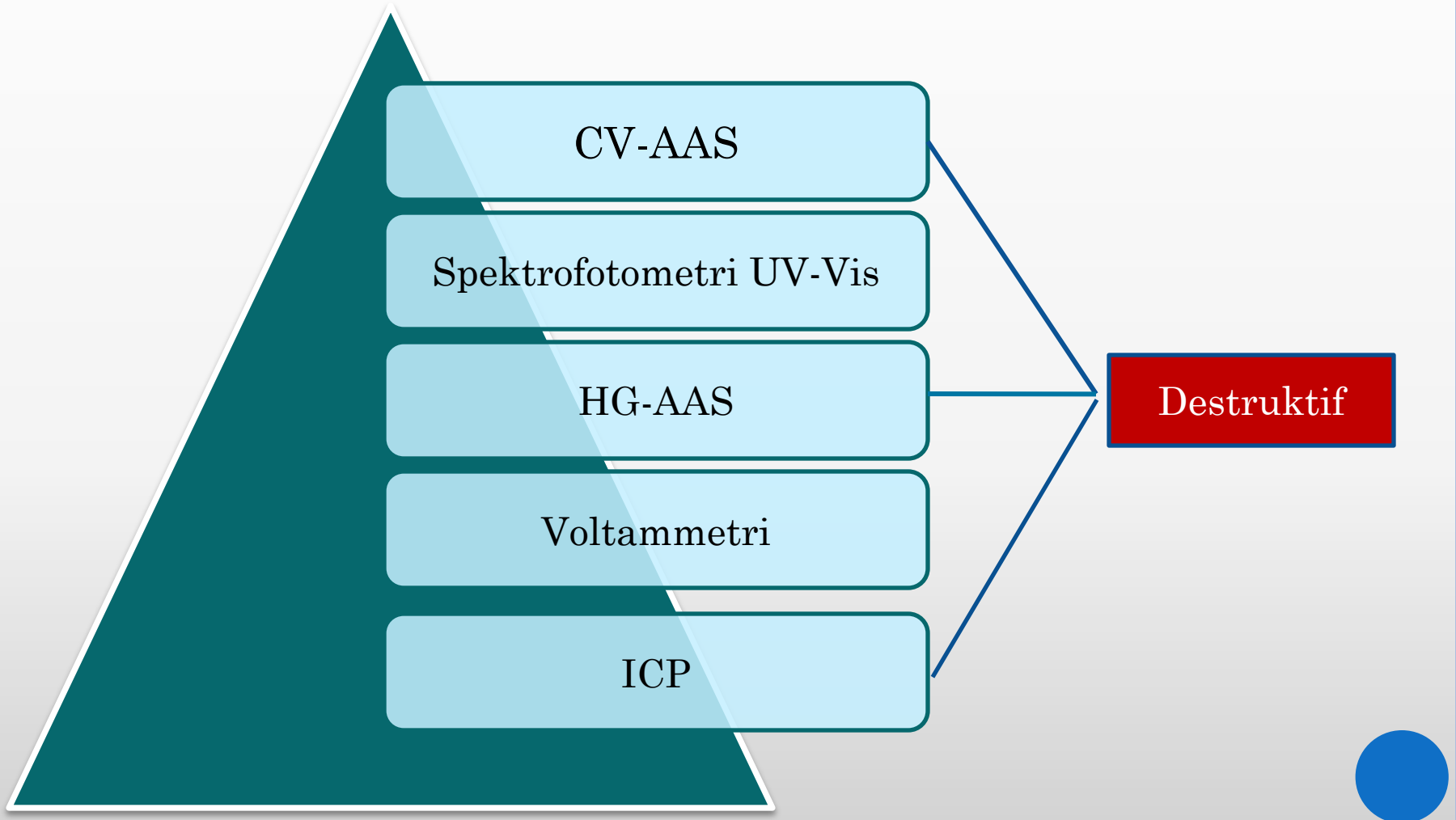
PENDAHULUAN



Tidak ada tingkat konsentrasi raksa yang aman bagi manusia.



PENDAHULUAN



UV-Vis

Kompleks dengan
senyawa Dithizone
(Ahmed, 2003)

Kompleks dengan
senyawa rhodamine B
(Cordoba, 1984)

Voltammetri

Pengukuran raksa pada
air menggunakan
metode DPSV
(Marcolino dkk, 2007)

Pengukuran raksa
dalam air minum
menggunakan metode
SWASV
(Anandhakumar dkk,
2012)



PENDAHULUAN

Limit deteksi (LOD)

Limit Kuantisasi (LOQ)

Sensitivitas

Rentang Linearitas

Rekoveri

TUJUAN PENELITIAN



Mengukur kadar raksa menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dan voltammetri



Mendapatkan data nilai LOD, LOQ, sensitivitas, rentang linearitas, dan persen rekovery



BATASAN PENELITIAN



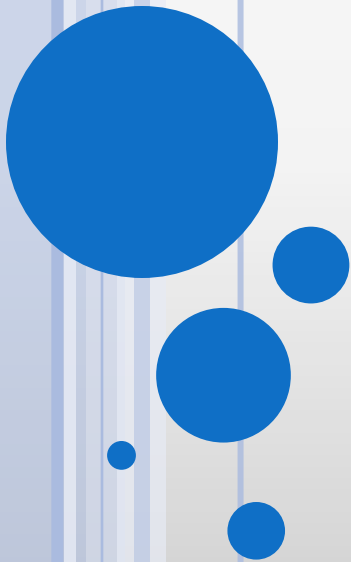
Spektrofotometri UV-Vis

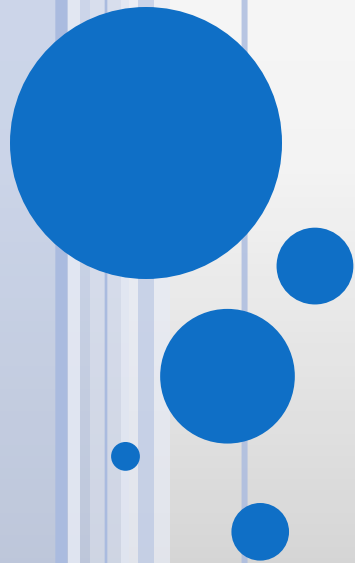
- Pembentukan asosiasi senyawa kompleks antara $[\text{HgI}_4]^{2-}$ dengan Rhodamin B

Voltammetri

- *Differential Pulse Voltammetri (DPV)* dan *Differential Pulse Stripping Voltammetri (DPSV)*.

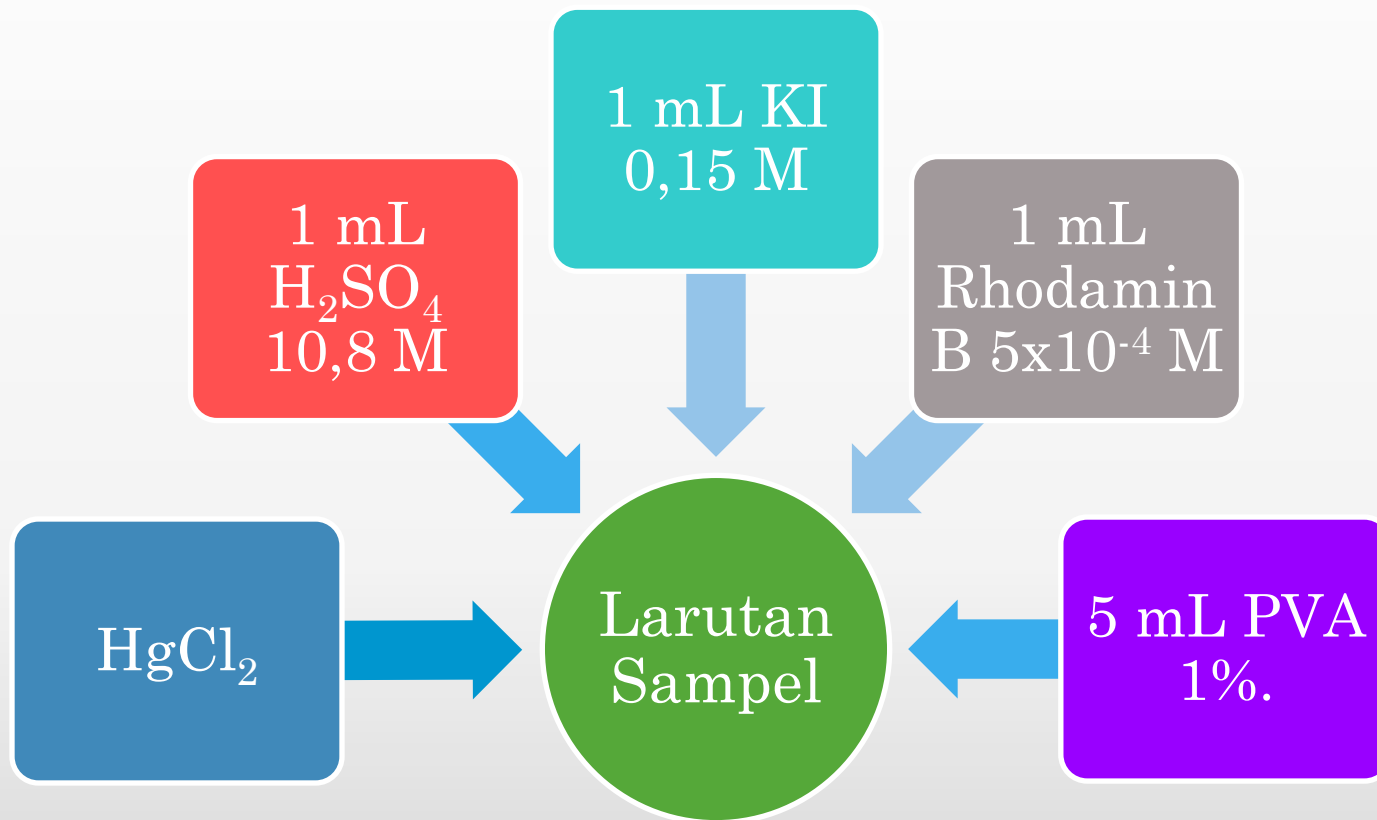
METODOLOGI DAN HASIL PENELITIAN





SPEKTROFOTOMETRI UV-Vis

SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS



SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS

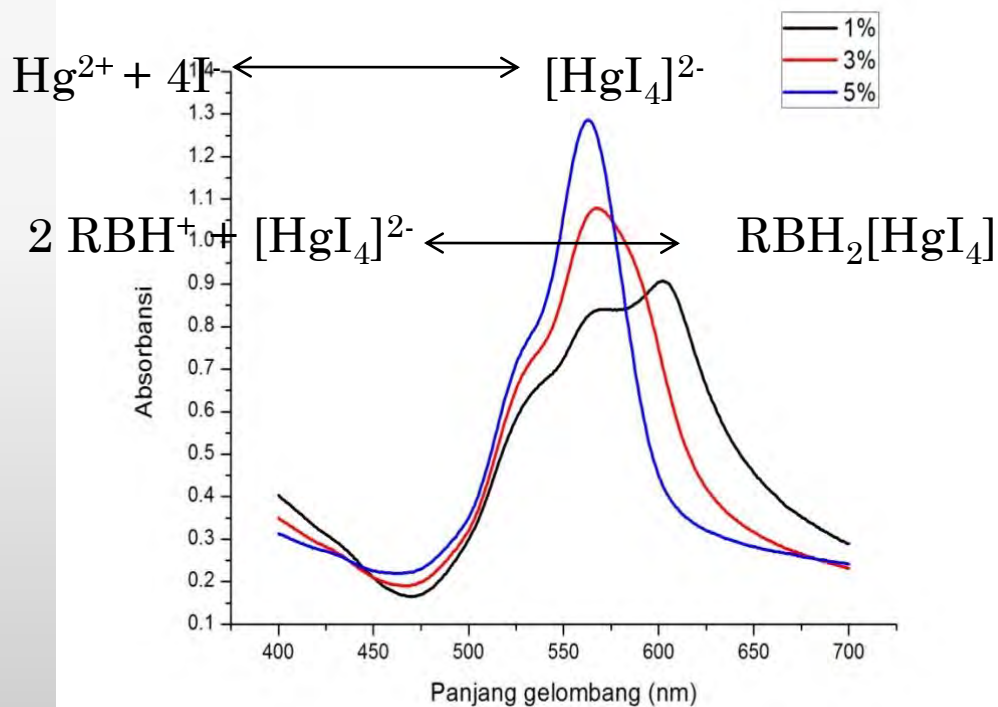
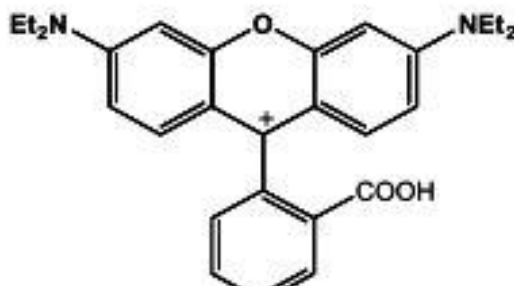
HgCl_2

H_2SO_4 10,8 M

KI 0,15 M

Rhodamin B
 5×10^{-4} M

PVA 1%.



SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS

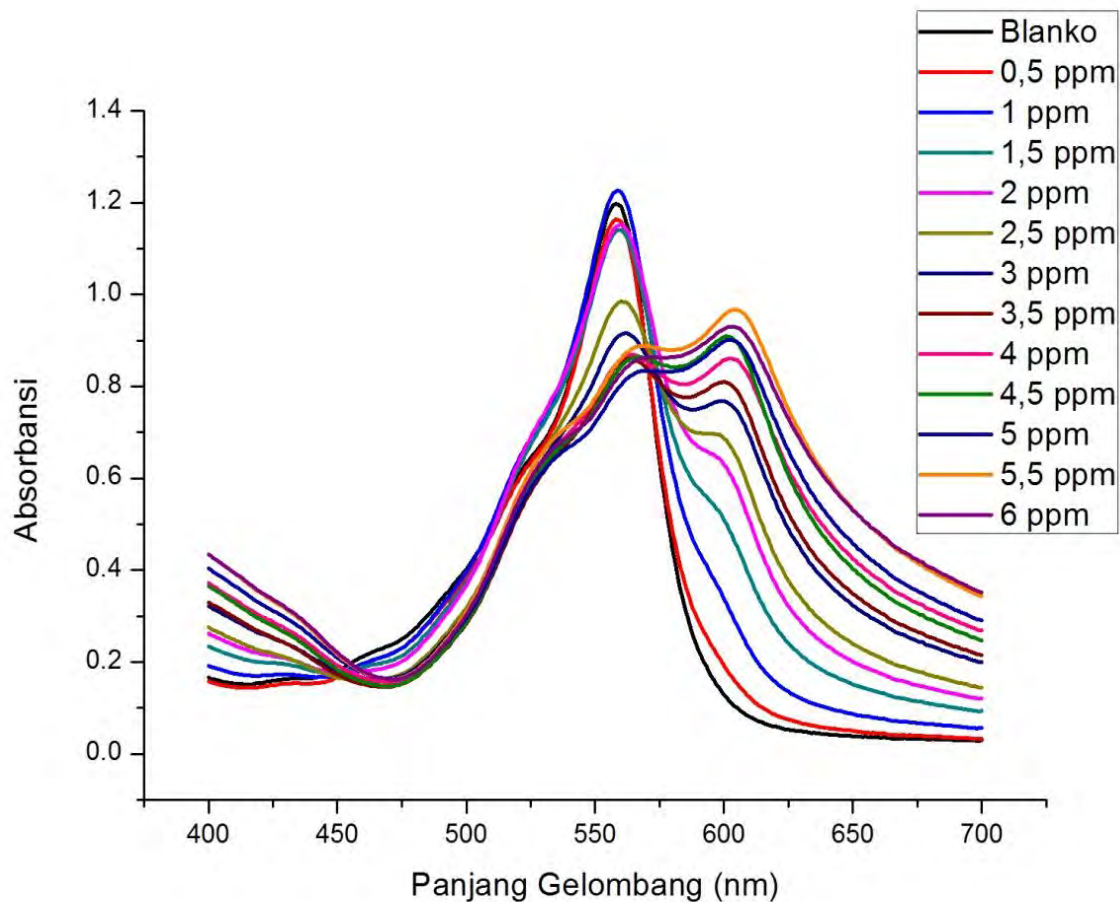
HgCl_2

H_2SO_4 10,8 M

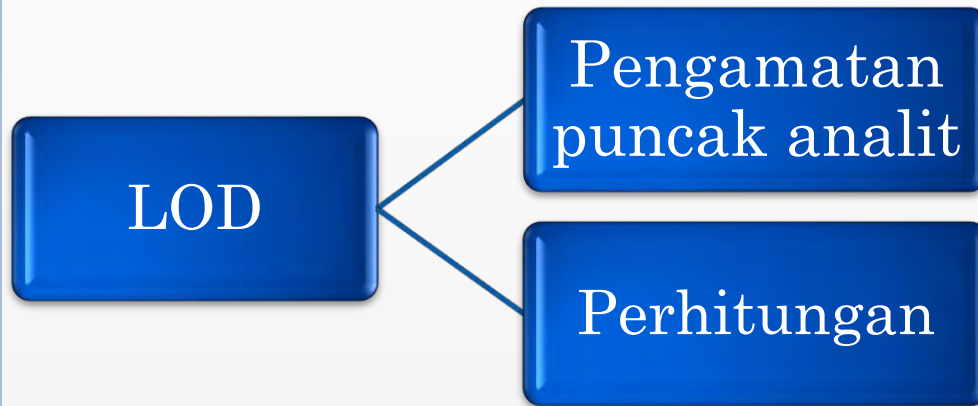
KI 0,15 M

Rhodamin B
 5×10^{-4} M

PVA 1%.



SPEKTROFOTOMETRI UV-VIS

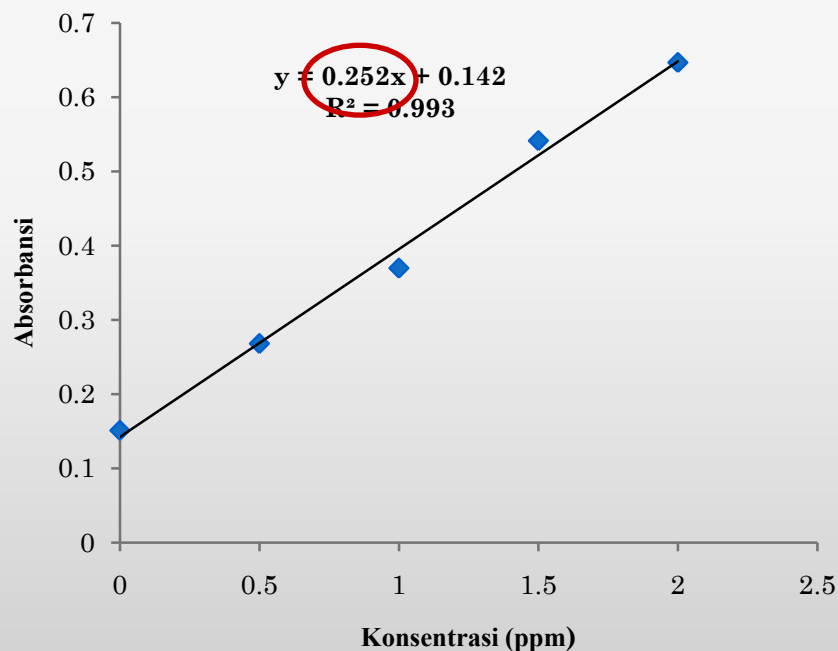


$$Q = \frac{k \times SD}{Sl}$$

- Q : LOD atau LOQ
- k : 3 untuk LOD dan 10 untuk LOQ
- SD : Simpangan baku respon blanko
- Sl : Slope kurva kalibrasi

Penentuan LOD dan LOQ Hasil Perhitungan

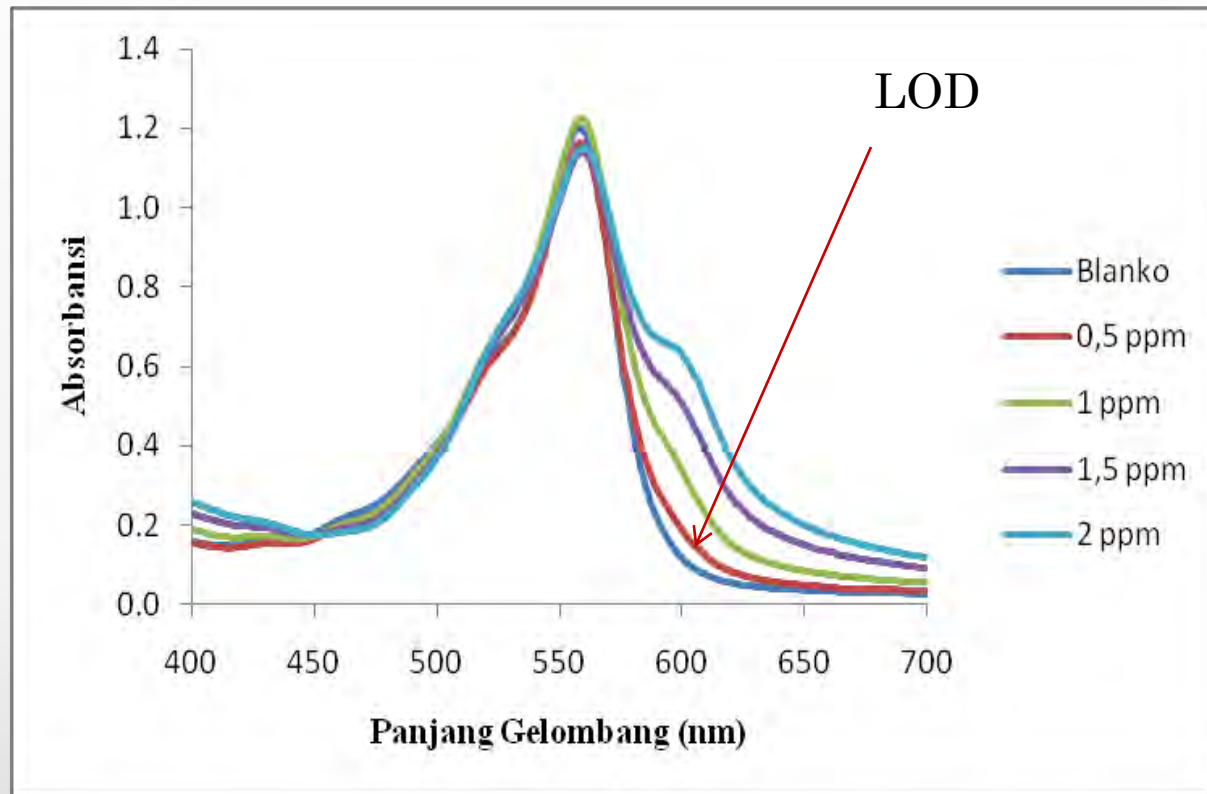
Pengukuran absorbansi blanko			Rata-rata	Simpangan Baku
1	2	3		
0.139	0.151	0.163	0.151	0.012



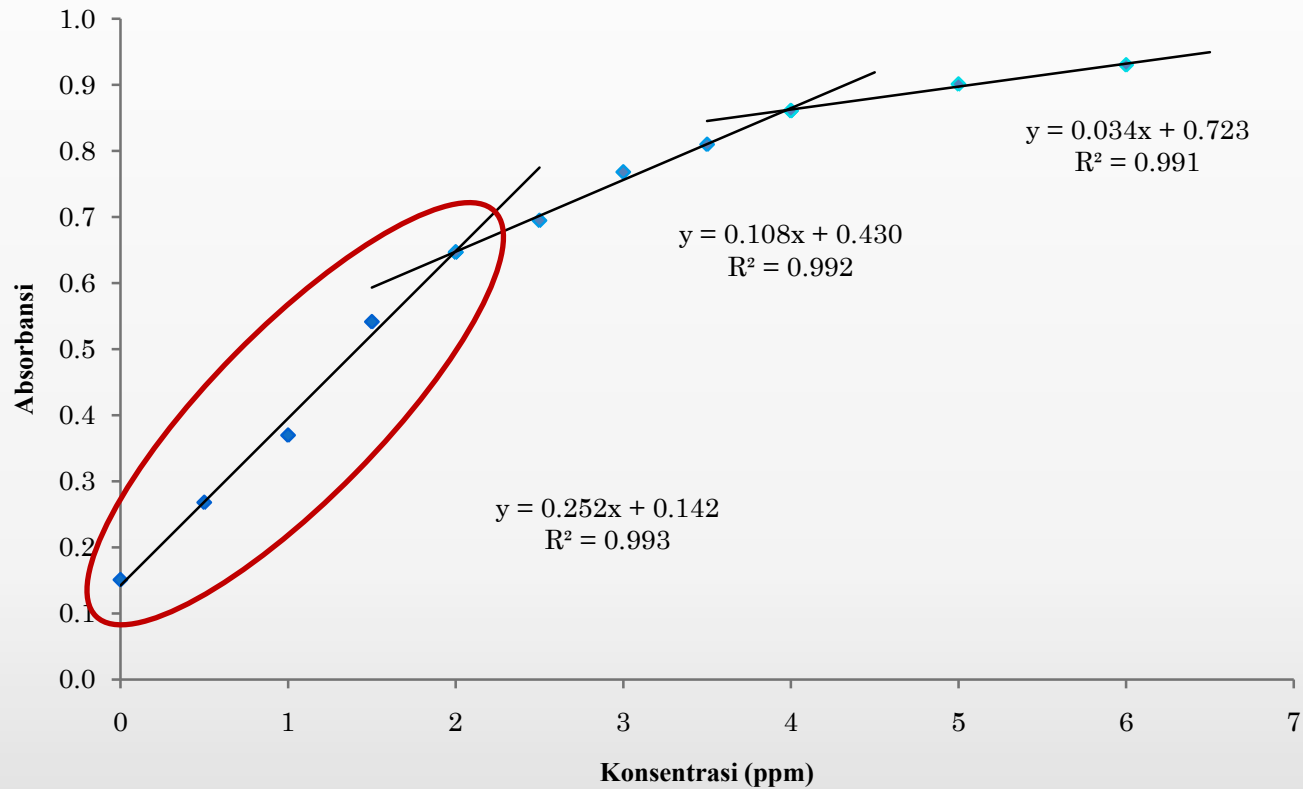
LOD = 0,143 ppm

LOQ = 0,476 ppm

Penentuan LOD Hasil Pengamatan Puncak Analit Pada Spektra

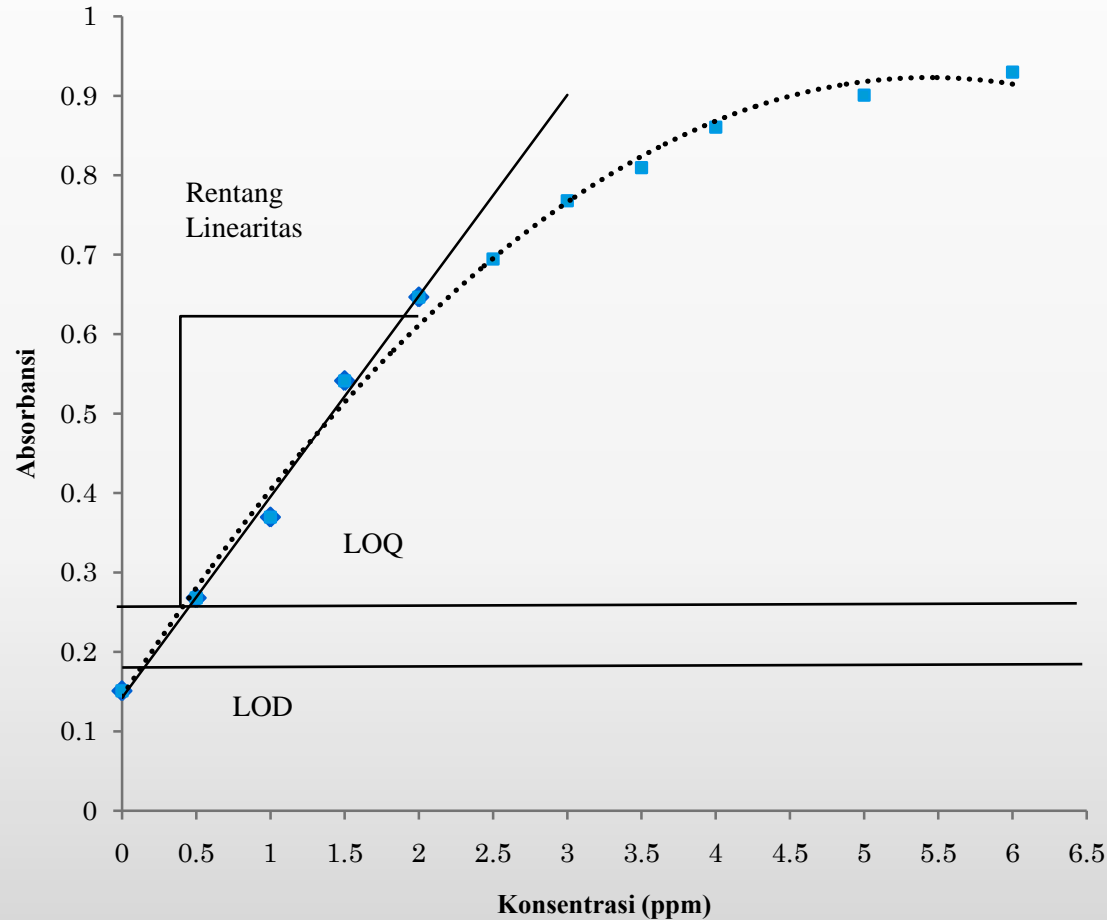


SENSITIVITAS DAN LINEARITAS



Sensitivitas: $0,252 \text{ L mg}^{-1}\text{cm}^{-1}$

SENSITIVITAS DAN LINEARITAS



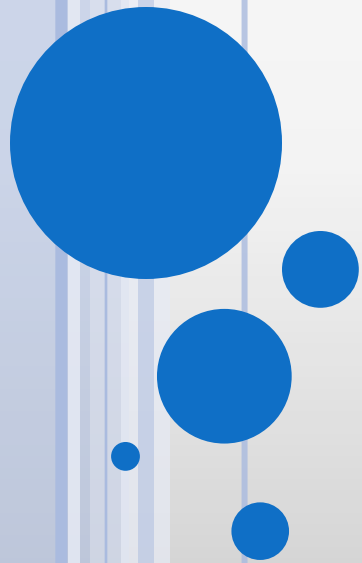
nilai rentang linearitas metode spektrofotometri UV-Vis berada pada area 0,47 – 2 ppm



NILAI REKOVERI

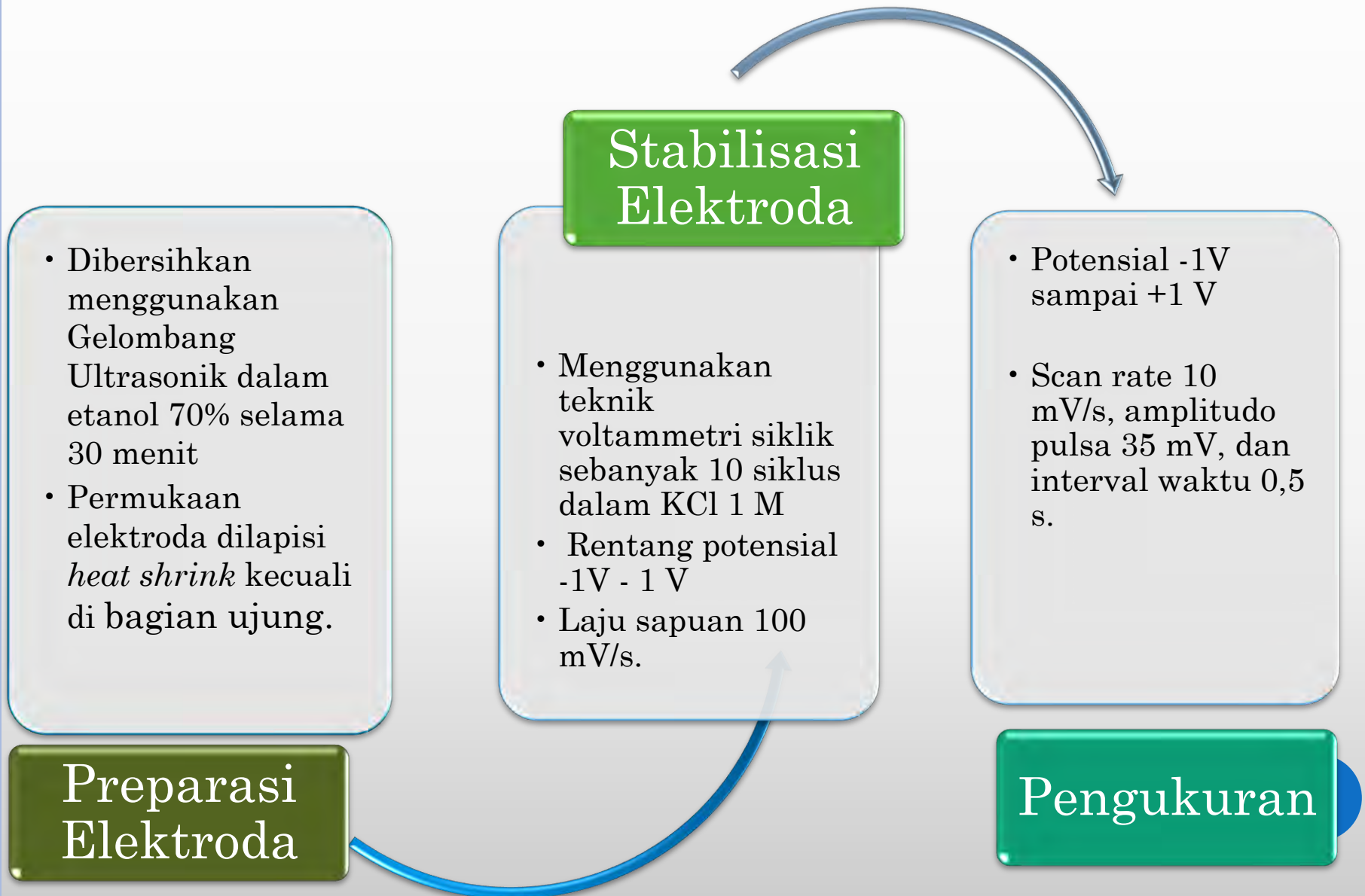
Sampel	Konsentrasi (ppm)	Hasil	
		Pengukuran (ppm)	Rekoveri (%)
HgCl ₂	0,5	0,303	60,60
	1	0,903	90,30
	2	2,003	100,15
	3	3,129	104,32
	4	3,988	99,69
	5	5,235	104,70
	5.5	7.176	130,48



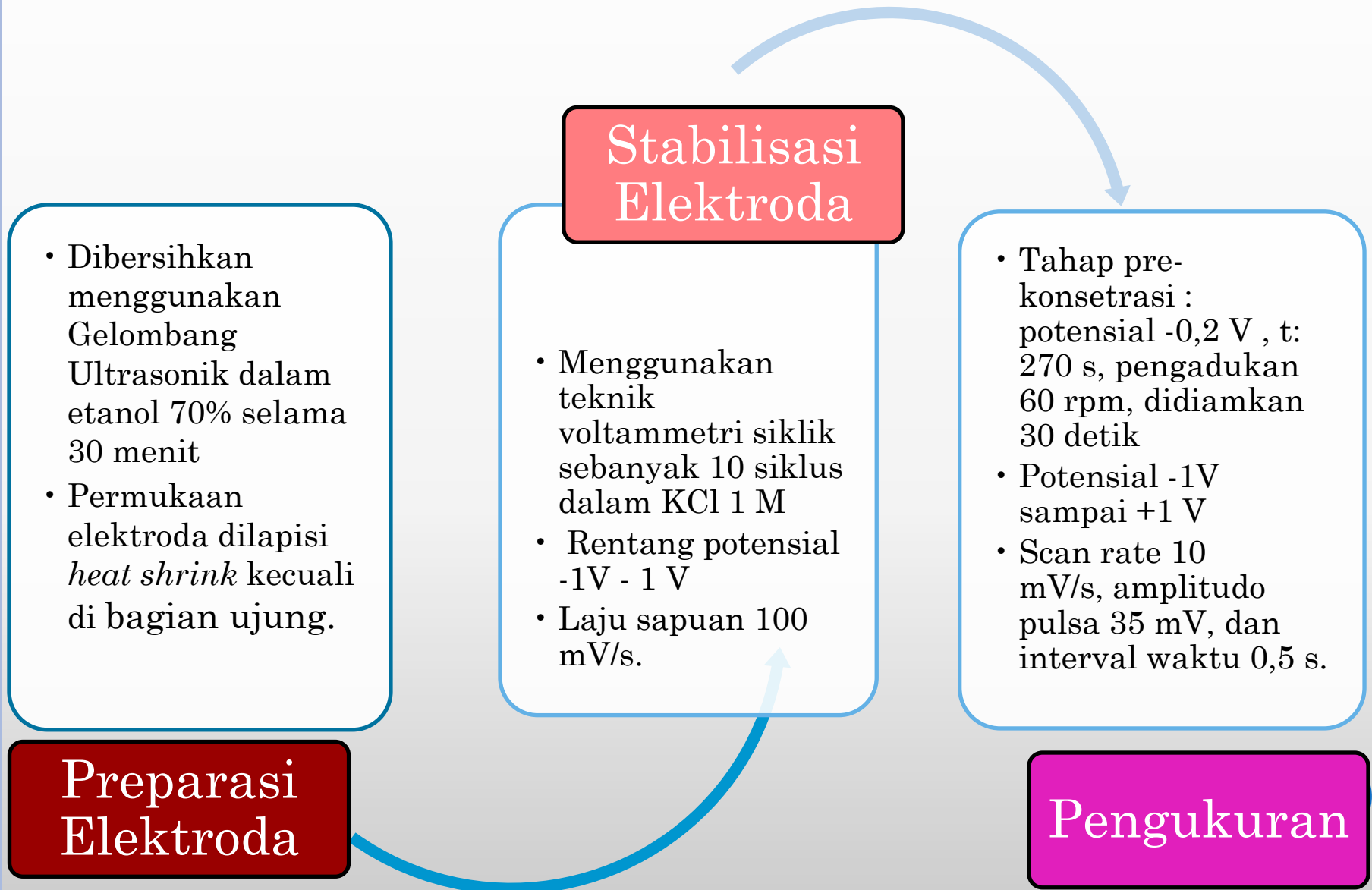


Metode Voltammetri

TEKNIK DPV



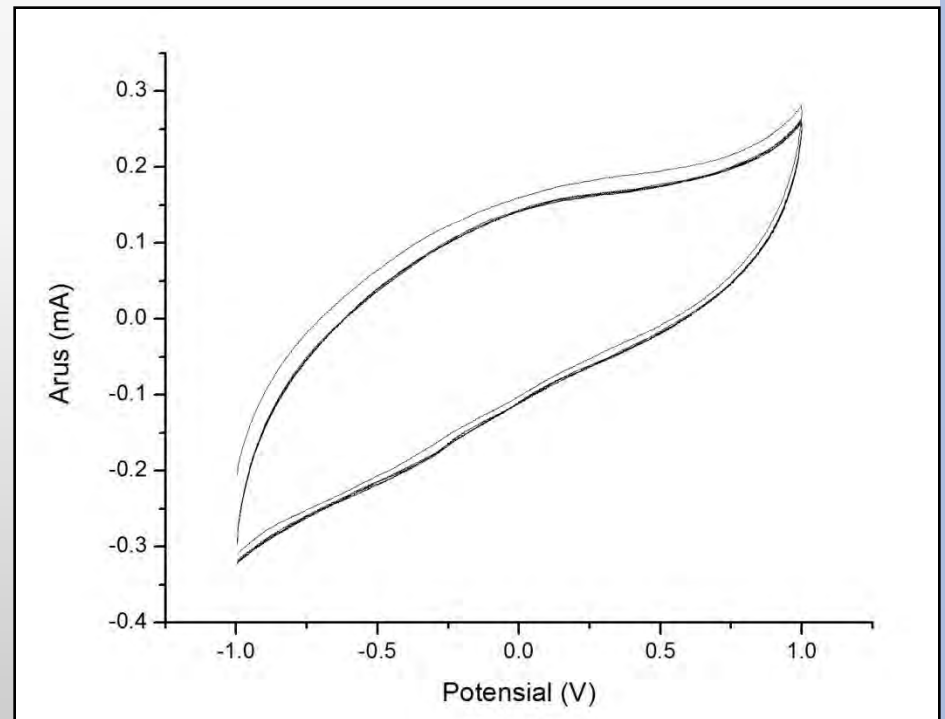
TEKNIK DPSV



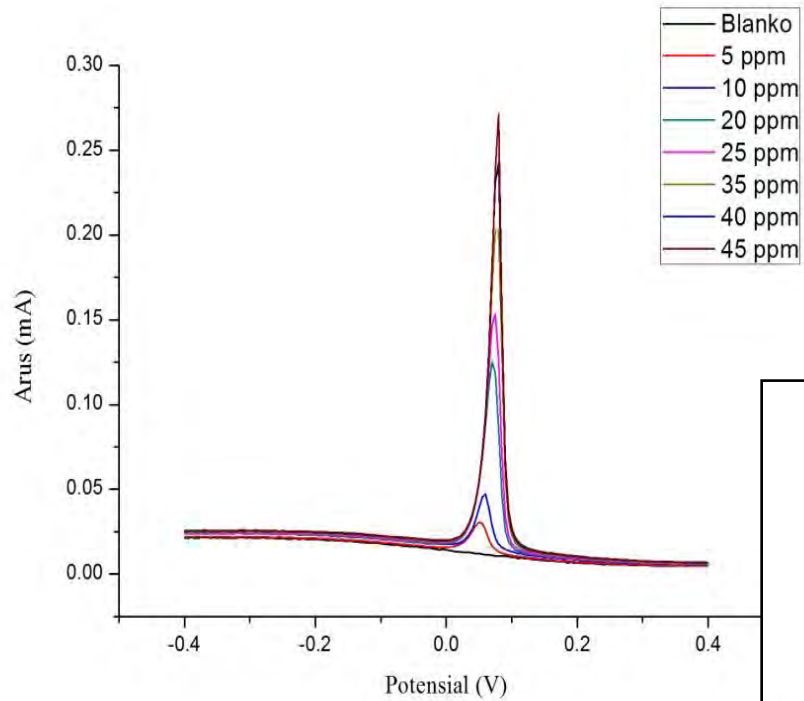


Elektroda karbon yang telah dilapisi *heat shrink*

Voltammogram pada proses stabilisasi elektroda

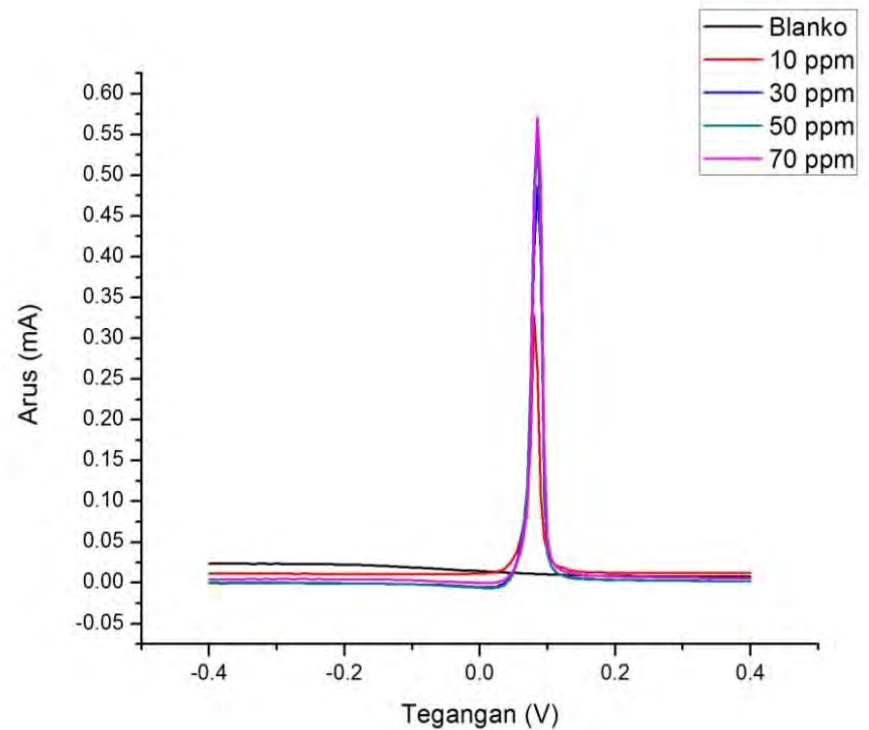


METODE VOLTAMMETRI

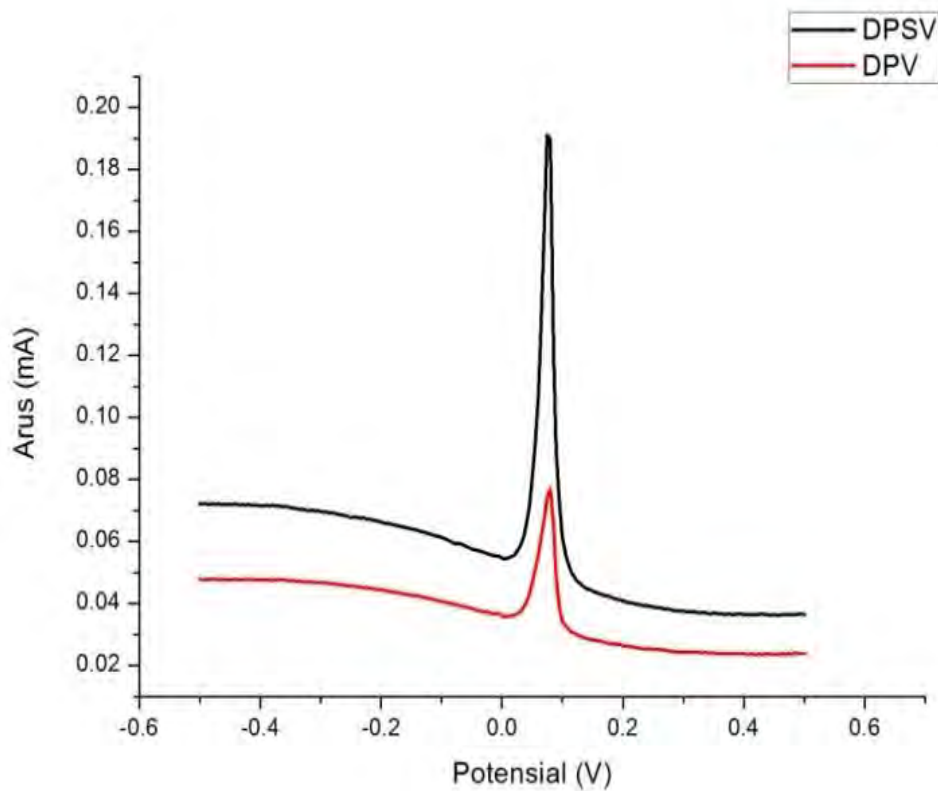


Voltammogram DPSV

Voltammogram DPV



METODE VOLTAMMETRI

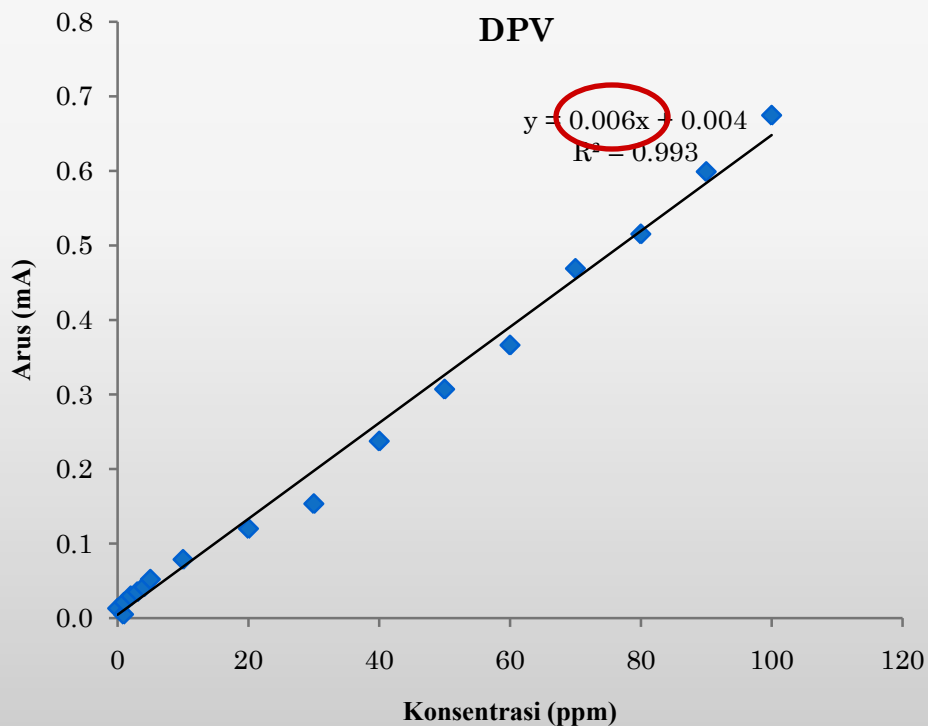


Tahapan
prekonsentrasi
pada DPSV
meningkatkan
arus puncak

Voltammogram DPV dan DPSV larutan HgCl_2 5 ppm

Penentuan LOD dan LOQ Hasil Perhitungan

Metode Pengukuran	Hasil pengukuran blanko (mA)			Rata-rata	Simpangan Baku
	1	2	3		
DPV	0.012	0.013	0.014	0.013	0.001
DPSV	0.031	0.034	0.033	0.033	0.002

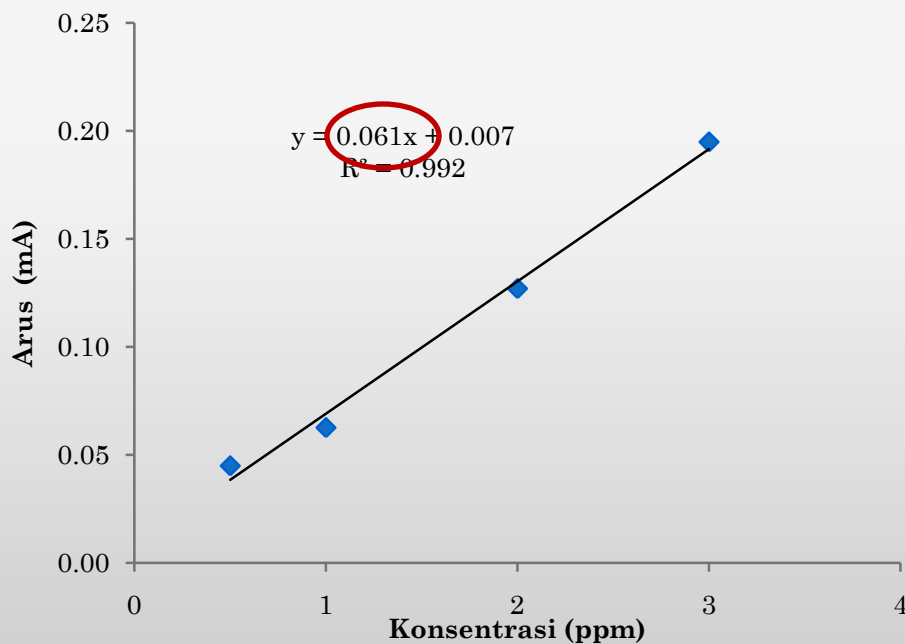


LOD : 0,500 ppm

LOQ ; 1,667 ppm.

Penentuan LOD dan LOQ Hasil Perhitungan

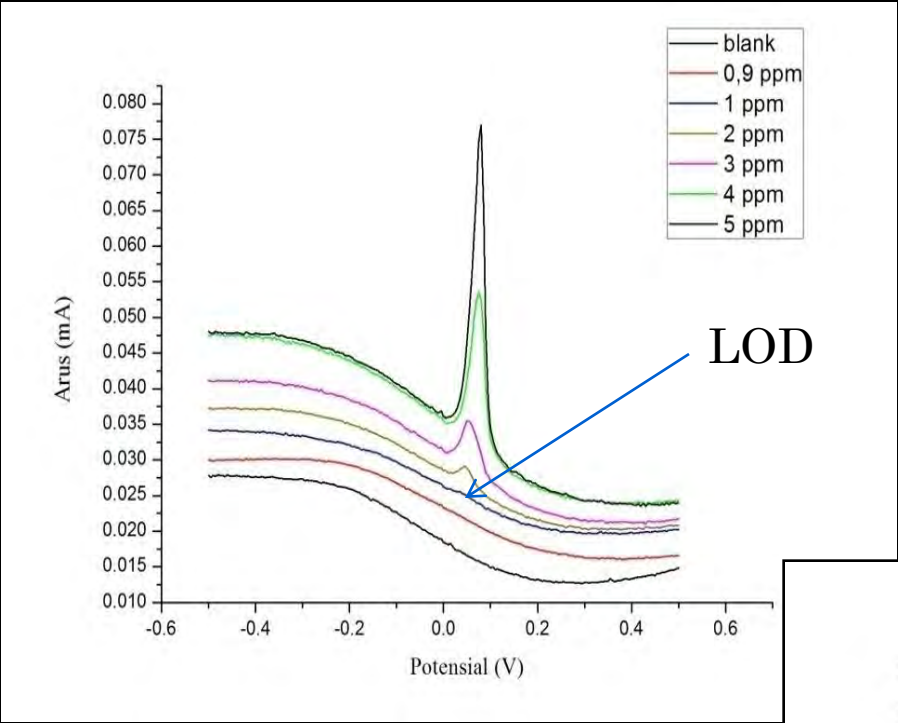
Metode Pengukuran	Hasil pengukuran blanko (mA)			Rata-rata	Simpangan Baku
	1	2	3		
DPV	0.012	0.013	0.014	0.013	0.001
DPSV	0.031	0.034	0.033	0.033	0.002



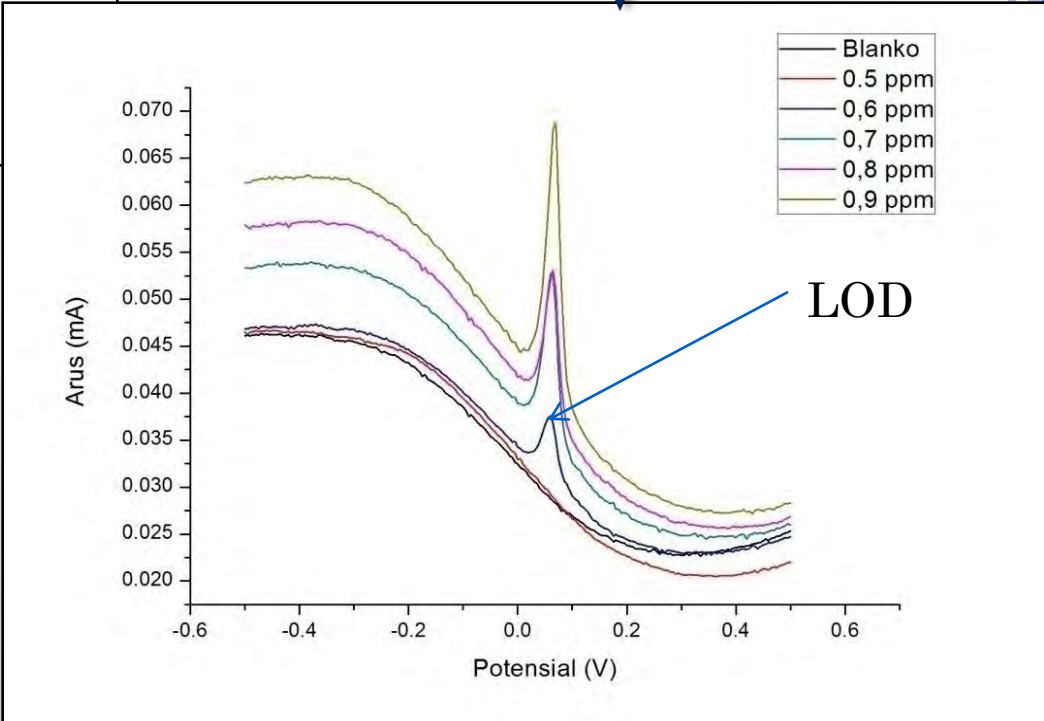
LOD : 0,098 ppm

LOQ ; 0,327 ppm.

Penentuan LOD Hasil Pengamatan Puncak Analit Pada Voltammogram



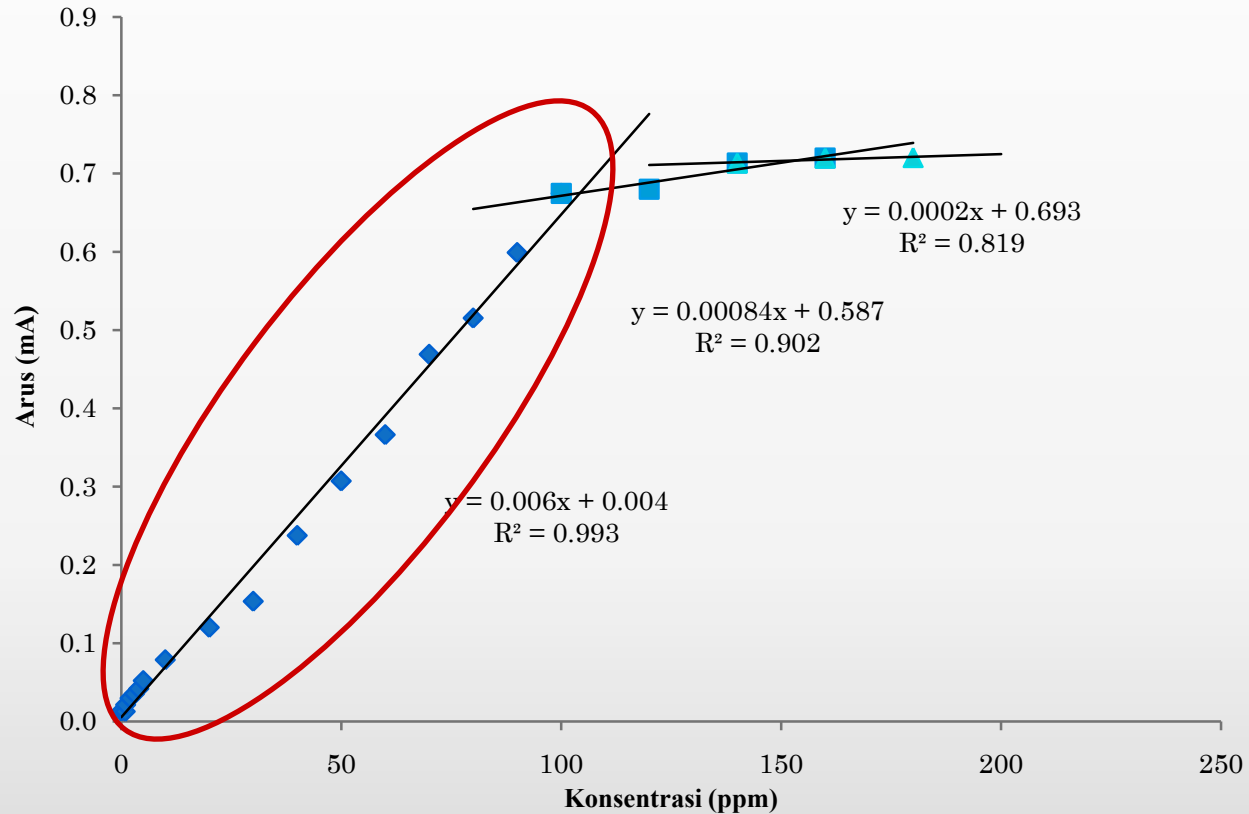
Voltammogram
DPSV



Voltammogram DPV

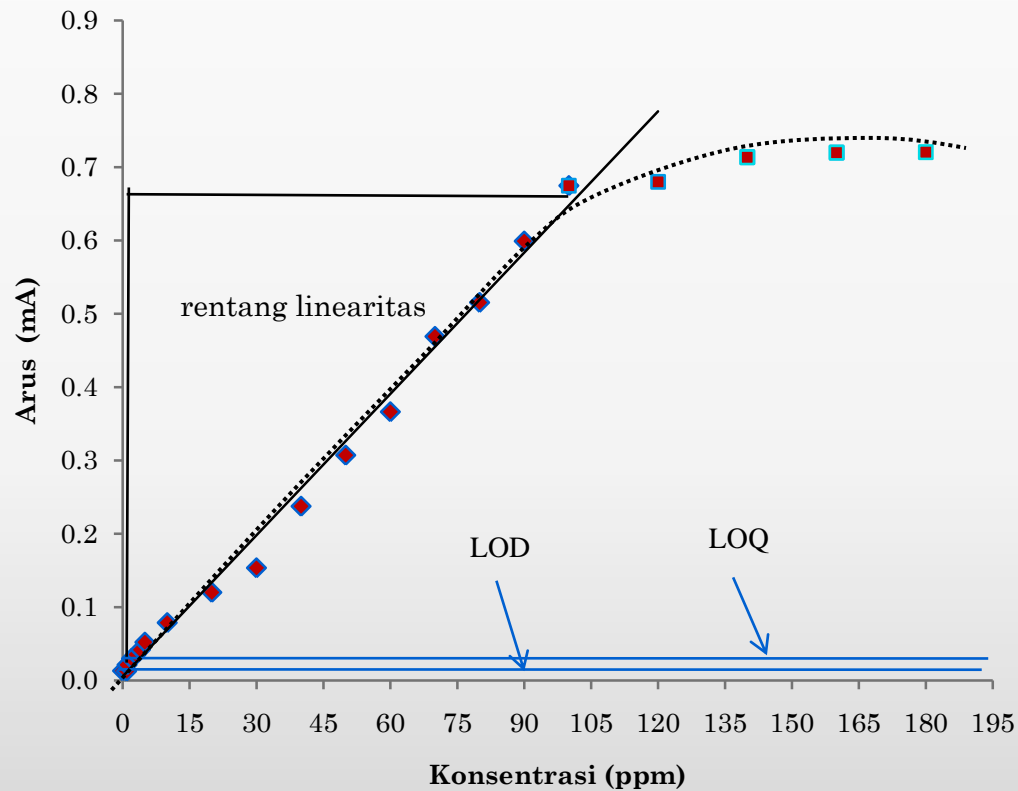
SENSITIVITAS DAN LINEARITAS

Metode DPV



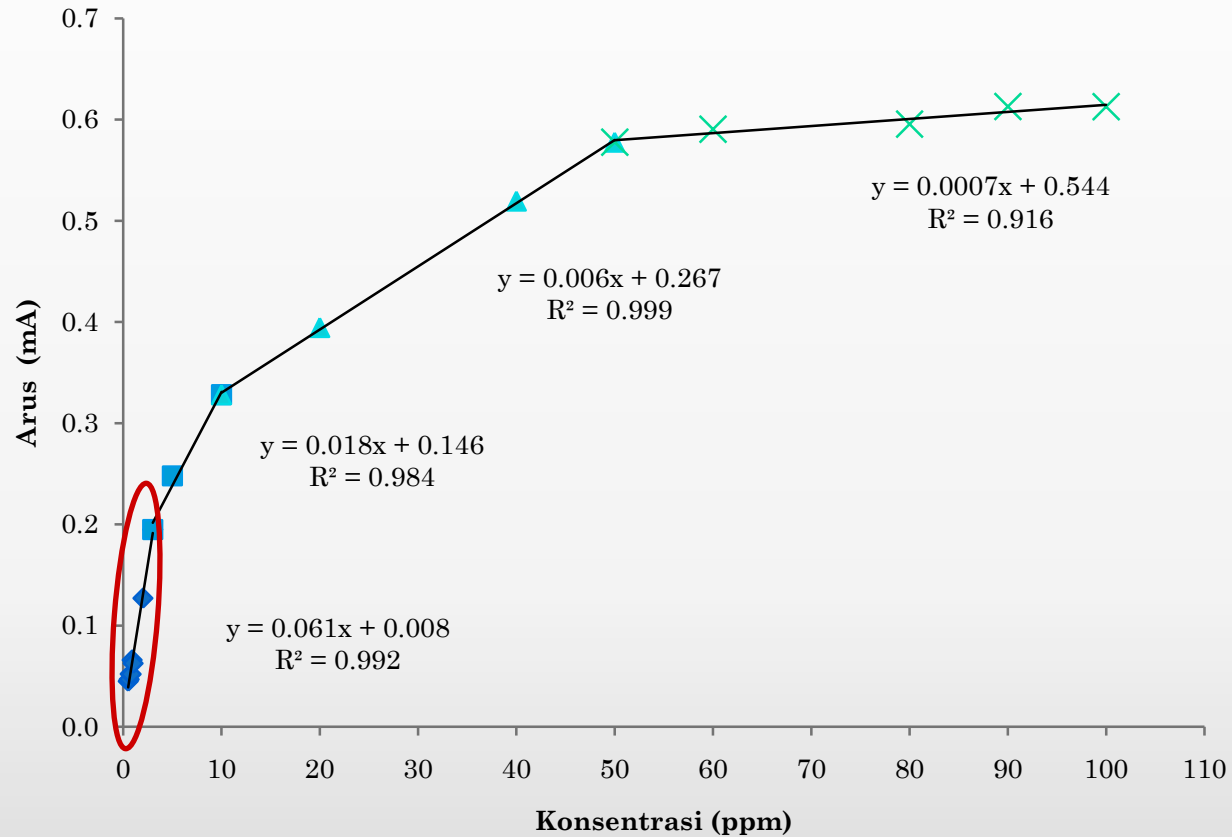
Sensitivitas: $6,0 \mu\text{A L mg}^{-1}$

SENSITIVITAS DAN LINEARITAS



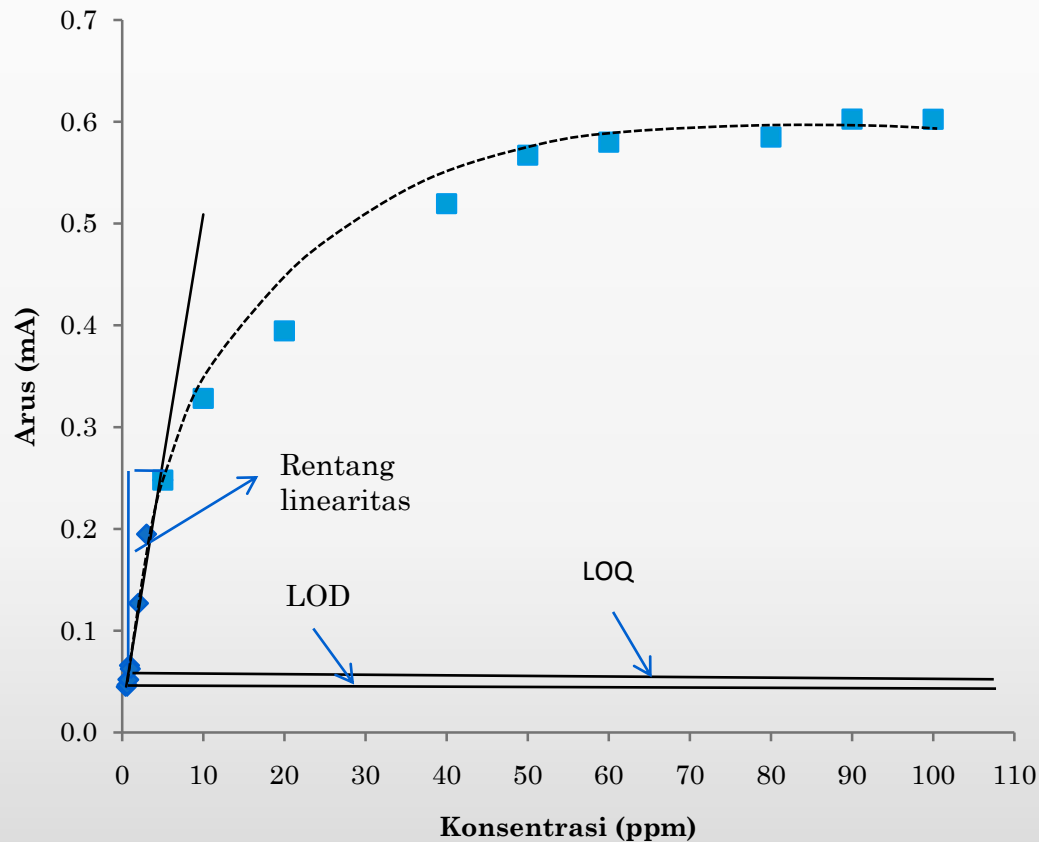
nilai rentang
linearitas metode
DPV berada pada
area 1,667– 100 ppm

SENSITIVITAS DAN LINEARITAS



Sensitivitas: $61 \mu\text{A L mg}^{-1}$

SENSITIVITAS DAN LINEARITAS



nilai rentang
linearitas metode
DPSV berada pada
area 0,327 – 5 ppm



NILAI REKOVERI METODE DPV

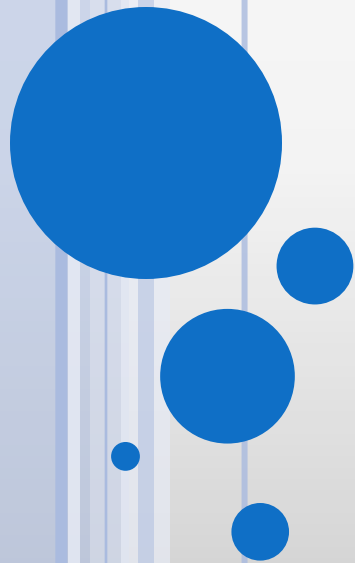
Sampel	Konsentrasi (ppm)	Hasil pengukuran (ppm)	Rekoveri (%)
HgCl ₂	10	12.446	124.455
	20	19.340	96.698
	30	24.905	83.018
	40	38.916	97.291
	50	50.524	101.048
	60	60.384	100.640
	70	77.512	110.731
	80	85.229	106.536
	90	99.182	110.202
	100	111.787	111.787
	120	106.962	89.135
	140	140.498	100.356
	160	149.172	93.232
	180	137.421	76.345



NILAI REKOVERI METODE DPSV

Sampel	Konsentrasi (ppm)	Hasil pengukuran (ppm)	Rekoveri (%)
HgCl ₂	0.5	0.606	121.159
	0.6	0.636	106.040
	0.7	0.724	103.372
	0.8	0.720	90.057
	0.9	0.950	105.550
	1	0.896	89.555
	2	1.950	97.519
	3	3.063	102.100
	4	3.204	80.110
	5	5.663	113.264
	10	10.121	101.211
	20	20.591	102.953
	30	35.712	119.042
	40	41.412	103.530
	50	49.345	98.691
	60	51.381	85.635
	70	38.762	55.375





STUDI KOMPARASI METODE PENGUKURAN

NILAI LOD DAN LOQ

Metode Pengukuran	LOD	LOQ
Spektrofotometri UV-Vis	0.143 ppm	0,476 ppm
DPV	0.500 ppm	1,667 ppm
DPSV	0.098 ppm	0, 327 ppm

Metode Pengukuran	LOD hasil perhitungan	LOD hasil pengamatan puncak
Spektrofotometri UV-Vis	0.143 ppm	0, 5 ppm
DPV	0.500 ppm	1,0 ppm
DPSV	0.098 ppm	0,6 ppm



RENTANG LINEARITAS

Spektrofotometri
UV-Vis

- 0,476 ppm – 2 ppm

DPV

- 1,667 ppm – 100 ppm

DPSV

- 0,327 – 5 ppm



NILAI REKOVERI

Metode Pengukuran	Nilai rekoveri	Rentang konsentrasi
Spektrofotometri UV-Vis	90-104%.	1 - 5 ppm
DPV	76-111%.	20 - 160 ppm
DPSV	80-119 %.	0,6 – 60 ppm



VALIDASI METODE SECARA STATISTIK

Metode	Data Hasil Uji F ($\alpha = 0,05$)			Kesimpulan
	P	F _{tabel}	F _{hitung}	
DPV vs DPSV	0.223	2.403	1.495	Ho diterima
DPV vs UV-Vis	3.24×10^{-12}	2.717	307.958	Ho ditolak
DPSV vs UV-Vis	2.92×10^{-11}	2.717	205.959	Ho ditolak

Metode spektrofotometri UV-Vis memiliki tingkat presisi yang paling baik jika dibandingkan dengan metode DPV dan DPSV



VALIDASI METODE SECARA STATISTIK

Metode	Data Hasil Uji t ($\alpha = 0,05$)			Kesimpulan
	P	t _{tabel}	t _{hitung}	
DPV vs DPSV	0.050	2.132	2.127	Ho diterima
DPV vs UV-Vis	0.002	2.132	3.624	Ho ditolak
DPSV vs UV-Vis	0.003	2.132	3.600	Ho ditolak

Akurasi antara metode DPV dan DPSV sebanding namun berbeda dengan metode spektrofotometri UV-Vis.



VALIDASI METODE SECARA STATISTIK

Metode	Uji	
	F	t
DPV dan DPSV	Ho diterima	Ho diterima
DPV dan spektrofotometri UV-Vis	Ho ditolak	Ho ditolak
DPSV dan spektrofotometri UV-Vis	Ho ditolak	Ho ditolak

dari segi akurasi dan presisi, metode DPV dan DPSV cukup identik namun berbeda dengan metode spektrofotometri UV-Vis.

